ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 20 AVRIL 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE).

SUR LA

LIQUÉFACTION DES GAZ,

PAR M. J. CAURO.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 20 AVRIL 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, DE CHIMIE ET DE TOXICOLOGIE).

SUR LA

LIQUÉFACTION DES GAZ,

PAR M. J. CAURO.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

JUGES DU CONCOURS.

MM. Riche, *Président*.
Jungfleisch.
Le Roux.
Bouchardat.
Moissan.
Villiers-Moriamé.
Massol.

JUGES SUPPLÉANTS.

MM. Prunier.
Leidié.
Gautier.
Ouvrard.

SECRÉTAIRE.

M. Massol.

CANDIDATS.

MM. Bélugou.
Causse.
Cauro.
Charon.
Cousin.
Delépine.
Fonzes-Diacon.
Guerbet.
Imbert.
Lebeau.
Lefèvre.
Moureu.
Mourlot.
Tassilly.

SUR LA

LIQUÉFACTION DES GAZ.



CHAPITRE I.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES GAZ ET DES LIQUIDES. PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE.

Propriétés générales des gaz et des liquides. — Le point critique. — Représentation des propriétés physiques d'un corps par un réseau d'isothermes. — Isothermes de l'hydrogène et de l'azote. — Réseau de l'acide carbonique. — Propriétés du point critique. — Loi des états correspondants. — Équation de Van der Waals, modifiée par Clausius. — Courbe de J. Thomson. — Équation réduite représentant les lois physiques de tous les corps. — Détente d'un gaz avec production de travail extérieur, et sans production de travail extérieur. — Détente d'une vapeur saturante.

Passage de l'état gazeux à l'état liquide. — Les procédés de réfrigération. — Les procédés de compression.

Parmi les fluides, c'est-à-dire parmi les corps qui ne peuvent résister à une pression longitudinale sans être maintenus par des pressions latérales, nous distinguons facilement les gaz et les liquides.

Les gaz tels que l'air ont comme caractéristique leur expansibilité : c'est la propriété qu'ils possèdent de continuer à remplir tout le volume qu'on leur offre quand on augmente ou qu'on diminue celui-ci et cela d'une façon homogène. A une variation continue du volume correspond une variation continue de la pression que le fluide exerce sur les parois du vase qui le renferme. A la même température le volume et la pression varient en raison inverse l'un de l'autre $pv = K$. C'est la loi de Mariotte qu'aucun gaz ne suit exactement et que l'on a prise comme définissant en partie l'état gazeux parfait. La constante K dépend de la température et de la masse de façon que

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

α étant égal à $\frac{1}{273}$: on écrit ceci

$$pv = p_0 v_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$$

ou encore

$$pv = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = R(273 + t),$$
$$pv = RT,$$

T étant la température absolue, comptée à partir de — 273°C.

Les liquides ne remplissent que partiellement les récipients qui les contiennent : en versant une quantité déterminée de glycérine dans des vases de plus en plus grands, on la verra toujours occuper le même volume limité par une surface de séparation plane et horizontale.

Si nous répétons la même expérience avec de l'éther, nous verrons que le volume du liquide diminue à mesure que le volume de l'enceinte close qui le renferme devient plus grand. En réalité, le corps occupe tout le récipient, mais sous deux états différents, séparés par une surface plane et horizontale. La pression exercée sur les parois de l'enceinte est constante à une température déterminée. On dit que le liquide est surmonté de sa vapeur saturante. En augmentant de plus en plus le volume, le liquide disparaît : et à partir de ce moment, on a affaire à un véritable gaz. Seulement, ce qui distingue ce gaz de l'air, c'est que par diminution de volume ou augmentation de pression on peut le ramener à l'état de liquide et de vapeur saturante.

Il y a, pour chaque fluide, une température au-dessous de laquelle le corps peut exister soit à l'état de liquide et de vapeur saturante, soit à l'état de gaz, et au-dessus de laquelle il ne peut exister qu'à l'état de gaz. C'est la température critique dont la découverte est due à Andrews [1].

L'état d'un corps est défini (pour un poids donné) par son volume v, sa température t et sa pression p. Ces facteurs sont liés entre eux par une relation $f(p, v, t) = 0$, appelée l'*équation caractéristique*. L'équation caractéristique des gaz parfaits est

$$pv = RT.$$

---

[1] *Voir* les expériences d'Andrews, p. 68, Note B.

Si nous représentons par une courbe la relation qui existe entre le volume et la pression d'un fluide ([1]) à une température donnée, on aura l'isotherme correspondant à cette température, et, en opérant aux différentes températures, on aura un réseau d'isothermes qui résumera les lois physiques auxquelles est soumis le corps.

On prend généralement comme abscisses les volumes et comme ordonnées les pressions ([2]). Dans ce mode de représentation, si le corps suit la loi de Mariotte $pv = \mathrm{K}$, les isothermes sont des hyperboles équilatères. Si l'on a un gaz qui ne suit qu'approximativement cette loi, les isothermes seront des hyperboles équilatères légèrement déformées. Pour un liquide très stable tel que la glycérine, le volume étant sensiblement constant, la courbe sera une droite parallèle à l'axe des y.

Dans le cas d'un liquide volatil, comme l'éther, la courbe considérée à la température ordinaire se composera de trois parties : la première est relative aux pressions très faibles pour lesquelles le corps est gazeux; la seconde est relative à la saturation de l'espace sous la forme hétérogène de liquide et de vapeur saturante; la pression y reste constante; la troisième est relative au cas où il n'y a plus que du liquide.

On prend souvent comme abscisses les pressions et comme ordonnées les produits des pressions par les volumes :

$$x = p, \qquad y = pv.$$

Dans ce cas, le gaz qui suit la loi de Mariotte aura comme isothermes les courbes $y = \mathrm{K}$, c'est-à-dire des parallèles à l'axe des x.

L'isotherme d'un liquide volatil comprendra encore trois parties : l'une pour les pressions faibles, correspondant à l'état gazeux se rapprochera d'autant plus d'une parallèle à $\mathrm{O}x$ que le gaz suivra mieux la loi de Mariotte ; la deuxième, correspondant au liquide surmonté de sa vapeur saturante, est une parallèle à $\mathrm{O}y$; la troisième est relative au liquide remplissant tout l'espace : le volume y varie alors très peu avec la pression, c'est-à-dire que

$$v = \frac{pv}{p} = \frac{y}{x} = \text{const.};$$

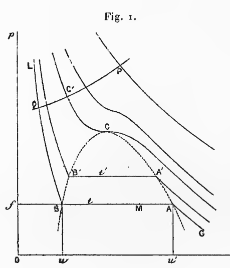
elle représente à très peu près à une droite.

([1]) Nous supposerons toujours que l'on prend l'unité de poids du corps.

([2]) Ou inversement.

En construisant le réseau d'isothermes de l'acide carbonique (avec les v comme abscisses et les p comme ordonnées), on voit que la partie AB de la courbe, qui est parallèle à Ox et qui correspond à la liquéfaction, diminue de plus en plus lorsque la température s'élève; au-dessus de l'isotherme C'C de 30°,9, elle n'existe plus. A partir de ce moment, quelle que soit la pression, le gaz ne se liquéfie pas. 30°,9 est la température critique de l'acide carbonique.

Fig. 1.



Forme générale des isothermes de l'acide carbonique et courbe d'Andrews : C'C isotherme critique, C point critique, BB'A'A courbe d'Andrews.

Les volumes spécifiques de la matière à l'état de gaz et de liquide représentés par Bf et Af tendent l'un vers l'autre à la température critique. Cette limite commune s'appelle le *volume critique*. Il suit de là que, lorsqu'on s'approche de la température critique, les densités à l'état gazeux et à l'état liquide tendent vers une limite commune qui est la densité critique.

La force élastique maxima de la vapeur devient, à la température critique, la pression critique.

En joignant les points anguleux tels que A, on a une sorte de parabole qui s'appelle la courbe d'Andrews. Cette courbe et l'isotherme critique partagent le plan en trois régions :

Dans la région 1, située à droite de C'CA'A, le corps n'existe qu'à l'état de gaz. Dans la région 2, située à gauche de C'CB'B,

il n'existe qu'à l'état liquide. Dans la région 3, intérieure à la parabole, il existe à la fois à l'état de liquide et de vapeur saturante; c'est la région qui correspond à la liquéfaction apparente. Supposons que l'on se rende d'un point de la première région à un point de la deuxième, sans traverser la troisième, en suivant les états représentés par la courbe PC'Q. On sera passé de l'état gazeux à l'état liquide, sans qu'à aucun instant on n'ait vu séparation du corps en deux états. Ainsi, enfermons dans un tube de l'acide carbonique à 35° et à 60 atmosphères et abaissons la température en maintenant la pression constante. Nous arriverons à 10° à avoir le tube plein de liquide, sans avoir jamais vu apparaître la surface de séparation, et sans qu'il y ait jamais eu variation brusque du volume.

« On est donc passé du gaz au liquide par une série de changements graduels, ce qui montre que le gaz et le liquide ne sont au fond que des formes largement séparées d'une même condition de la matière. » (Andrews.)

M. Amagat [1] a déterminé les réseaux d'isothermes d'un grand nombre de corps, en prenant comme abscisses les pressions $x = p$, comme ordonnées les produits des volumes par les pressions $y = pv$.

Pour les gaz tels que l'azote, l'oxygène (*fig.* 2), etc., quand p croît, pv commence par diminuer, passe par un minimum, puis augmente; ces gaz sont d'abord plus compressibles que ne l'indique la loi de Mariotte, ils deviennent ensuite moins compressibles. On observe que la première partie de la courbe se réduit de plus en plus lorsque la température s'élève.

Pour l'hydrogène la courbe monte de suite, ce qui montre que ce gaz est toujours moins compressible que ne l'indique la loi.

Les courbes aux pressions élevées tendent sensiblement vers des droites dont l'équation est de la forme

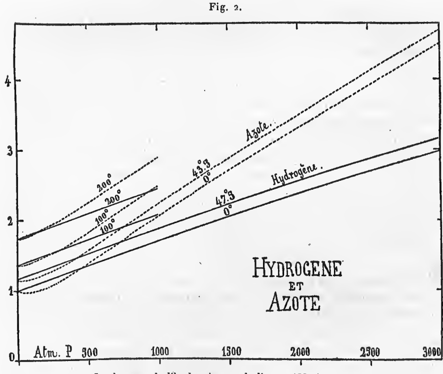
$$y - ax = \mathrm{K},$$
$$pv - ap = \mathrm{K}, \qquad p(v - a) = \mathrm{K},$$

c'est-à-dire que les gaz, aux températures élevées ou aux fortes pressions, suivent à peu près la loi de Mariotte dans l'énoncé de laquelle on remplacerait le volume par le volume diminué d'une quantité constante qu'on appelle le *covolume*.

(1) Voir les expériences de M. Amagat, page 73, Note D.

Dans le cas de l'acide carbonique on retrouve les formes de

Fig. 2.



Isothermes de l'hydrogène et de l'azote (M. Amagat).

courbes correspondant à l'état liquide; puis l'isotherme critique; au-dessus, des courbes comme celles des gaz (*fig.* 3 et 4).

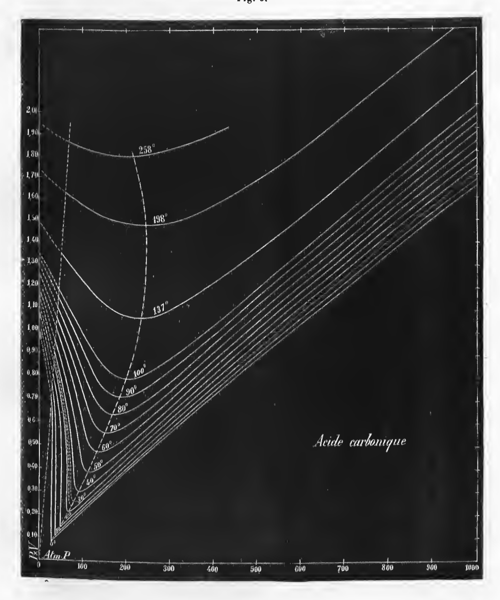
Sur les courbes de M. Amagat, on voit nettement qu'il n'y a aucune variation brusque des lois lorsqu'on passe des liquides aux gaz. Ainsi, à mesure que l'on s'approche de l'état critique, le coefficient de dilatation du liquide augmente de plus en plus, et il peut être, comme pour l'acide carbonique, sept fois plus grand que celui du gaz (¹). Ce fait est important en ce qu'il montre une cause de danger dans l'emploi des liquides au voisinage du point critique.

Les volumes spécifiques, d'abord très différents, deviennent égaux, ainsi que M. Amagat l'a vérifié par des expériences directes.

Dans la *fig.* 5 une première courbe a été obtenue en portant

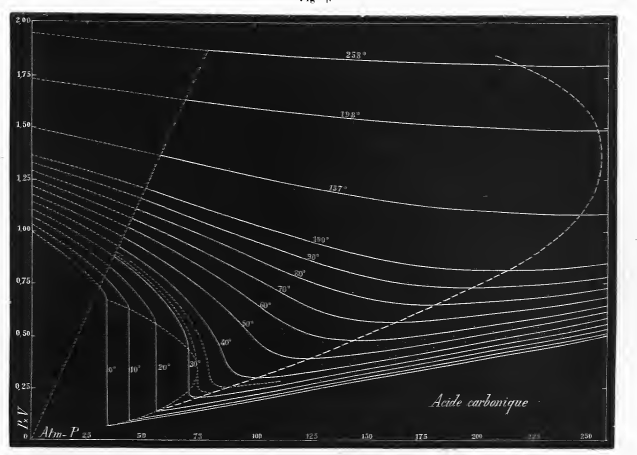
(¹) *Voir* les expériences de Drion, p. 71, Note E.

Fig. 3.



Réseau d'isothermes de l'acide carbonique jusqu'à 1000 atmosphères (M. Amagat).
La courbe ponctuée représente le lieu des minima du produit pv.

Fig 1.

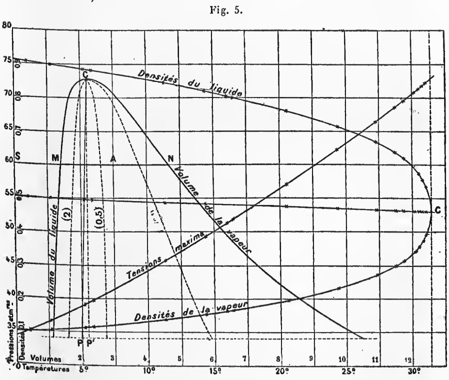


Réseau de l'acide carbonique au voisinage du point critique, avec la courbe d'Andrews et la courbe des minima du produit *pv* (M. Amagat).

en abscisses les températures, et en ordonnées les densités du fluide sous les deux états : les deux moitiés de la courbe se raccordent d'une façon parfaite au point critique : on peut en déduire les éléments du point critique. ([1]).

Le seconde courbe marquée MCN représente la courbe d'Andrews (les volumes étant portés en abscisses, les pressions en ordonnées).

Fig. 5.



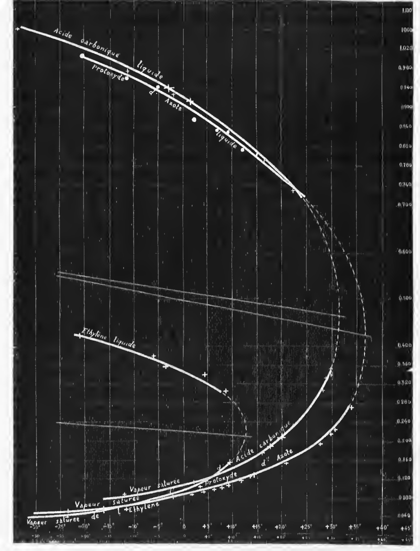
Courbe montrant l'égalité des densités de la vapeur et du liquide au point critique (M. Amagat).

Enfin les courbes pointillées sont le lieu des points pour lesquels le rapport des volumes des deux parties du fluide est donné.

MM. Cailletet et Colardeau ont aussi montré l'égalité des densités au point critique : ils ont opéré sur le protoxyde d'azote, l'acide carbonique et l'éthylène liquide (*fig.* 6).

([1]) *Voir* p. 77, Note E.

Fig. 6 ([1]).



Courbes des densités de la vapeur et du liquide, pour le protoxyde d'azote, l'acide carbonique et l'éthylène (M. Cailletet).

([1]) Cette figure ainsi que les *fig.* 9, 15, 16, 34, 35 et 36 nous ont été obligeamment communiquées par les *Annales de Chimie et de Physique.*

L'importance des données critiques a été mise en évidence par la loi des états correspondants ou loi de Van der Waals.

Si, au lieu de prendre, pour définir l'état d'un corps, la température, le volume et la pression, on prend les rapports de ces quantités aux quantités critiques que nous appellerons *température, volume* et *pression réduites,* les lois physiques deviennent les mêmes pour tous les corps, en ce sens qu'un réseau d'isothermes unique suffit pour représenter tous les corps. Cette loi a été vérifiée expérimentalement par M. Amagat (*fig.* 7 et 8). Les réseaux rapportés aux variables réduites devant coïncider, en prenant les réseaux de deux substances tracés à des échelles quelconques, comme un changement d'unité revient à un changement d'échelle sur les axes de coordonnées, on devra toujours pouvoir rendre l'un de ces réseaux semblable à l'autre par une extension ou une contraction suivant l'un des axes; il suffira ensuite d'agrandir ou de diminuer ce réseau en le conservant semblable à lui-même pour que sa coïncidence avec l'autre puisse avoir lieu. Les essais de coïncidence ont été faits avec de petits réseaux transparents sur verre; on projetait l'un des clichés sur l'autre en même temps qu'on produisait l'équivalent de sa contraction suivant un axe par sa rotation autour de l'autre, et qu'on faisait varier les dimensions de sa projection en réglant sa distance à l'objectif de projection.

Pendant la superposition, les points critiques doivent coïncider, ce qui permet de déduire les points critiques des corps dont on connaît le réseau de celui de l'acide carbonique par exemple. M. Amagat a trouvé ainsi :

	Acide carbonique.	Éthylène.	Éther.	Air.
Température critique...	31°,35	8°,8	195°	—140°,7
Pression critique.......	72^{a},9	48^{a},5	36^{a},5	35^{a},9
Densité critique........	0,464	0,212	0,253	0,344

La continuité de l'état gazeux et liquide étant établie, il était naturel d'essayer de représenter, pour un même corps, la relation caractéristique entre son volume, sa température et sa pression par une fonction s'appliquant aux deux états.

Clausius, en modifiant une formule de Van der Waals, a proposé une équation de la forme

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2},$$

T étant la température absolue comptée à partir de $-273°$ C.;

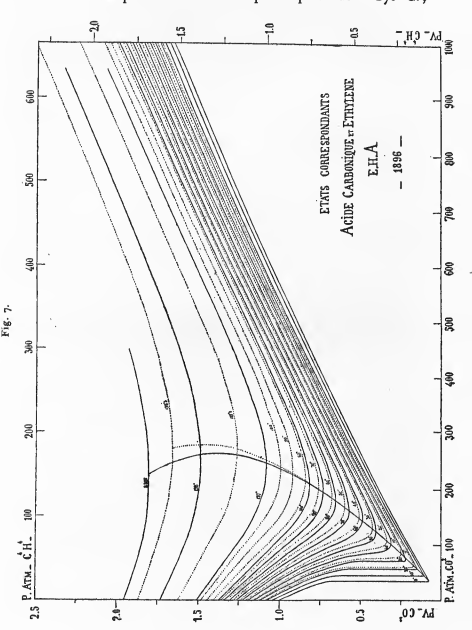


Fig. 7.

et α le covolume. M. Sarrau a montré qu'en prenant $f(T) = K\varepsilon^{-T}$



Fig. 8.

l'équation représentait très bien les résultats des expériences de

M. Amagat. Au point critique, la partie horizontale de l'isotherme AB devient infiniment petite et l'isotherme admet une tangente horizontale qu'elle traverse. En écrivant analytiquement ces conditions on peut, comme l'a fait M. Sarrau, déduire de la fonction caractéristique les éléments critiques dont la détermination directe est toujours très difficile.

Aucune fonction de p, v, t ne peut représenter la partie comprise dans la courbe d'Andrews, qui correspond à la liquéfaction, puisque dans cette partie la pression est fonction de la température seule.

J. Thomson a imaginé de remplacer le mélange hétérogène de liquide et de vapeur par un corps homogène hypothétique; ce qui revient à substituer à la partie rectiligne des isothermes une courbe en forme de v. Cette hypothèse a été en partie vérifiée. En effet, quand aucune partie de la vapeur n'est en contact avec le liquide, celui-ci peut être amené à des pressions plus petites que la pression de liquéfaction (liquide surchauffé). Inversement, quand aucune particule liquide n'est mélangée à la vapeur, celle-ci peut être amenée à une pression supérieure à la force élastique maxima sans se liquéfier (vapeur sursaturante), ce qui donne les amorces de la courbe représentant la fonction caractéristique.

Si l'on cherche l'équation réduite correspondant à l'équation de Clausius en posant

$$\frac{\frac{p}{\mathrm{RT}}}{\frac{p_c}{\mathrm{RT}_c}} = z, \qquad \frac{\nu - \alpha}{\nu_c - \alpha} = y, \qquad \frac{\frac{\mathrm{RT}}{f(\mathrm{T})}}{\frac{\mathrm{RT}_c}{f(\mathrm{T}_c)}} = x,$$

on trouve

$$z = \frac{4}{y} - \frac{27}{x(1 + 2y)^2},$$

équation purement numérique qui représente les lois physiques de tous les corps, à l'état de gaz comme à l'état de liquide. Cette formule a été vérifiée par M. Sarrau avec les résultats des expériences de M. Amagat.

Nous avons vu que les isothermes changent progressivement de forme à mesure que la température s'élève de façon à faire passer a matière de l'état liquide à l'état gazeux. Il est à remarquer

que ce passage se fait toujours avec absorption de chaleur, et le passage inverse toujours avec dégagement de chaleur. Seulement, à mesure que la température s'élève et que les états se rapprochent, il faut de moins en moins de chaleur pour passer de l'état de liquide à l'état de vapeur. Et au point critique ce passage se fait sans absorption de chaleur.

Pour la vapeur d'eau, Regnault a trouvé que la chaleur latente de vaporisation, c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour amener 1^kg de liquide à l'état de vapeur saturante à la même température, était représentée par

$$\lambda = 606,5 - 0,695\,\mathrm{T}.$$

M. Mathias a trouvé, pour l'acide sulfureux,

$$\lambda = 91,87 - 0,384\,t - 0,000340\,t^2;$$

Pour l'acide carbonique

$$\lambda^2 = 117,303(31 - t) - 0,466(31 - t)^2;$$

Pour le protoxyde d'azote

$$\lambda^2 = 131,75(36,4 - t) - 0,928(36,4 - t)^2.$$

Pour ces derniers corps, les résultats ont été représentés par les courbes *fig.* 9. On voit que, au point critique, λ devient nettement nul et qu'il reste sensiblement nul aux environs de ce point, les courbes venant couper normalement l'axe des x.

Cette propriété est reliée à l'égalité des volumes spécifiques, au point critique, à l'état de liquide ou de vapeur, par une formule de Thermodynamique, dite *formule de Clapeyron*

$$\lambda = \frac{1}{\mathrm{E}}(u' - u)\frac{dp}{dt}\mathrm{T},$$

dans laquelle λ est la chaleur latente de formation, E l'équivalent mécanique de la chaleur, u' et u les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide, T la température absolue, p la pression.

On voit que si, au point critique, $u = u'$, $\lambda = 0$. Cette formule a servi à M. Perot à déterminer E en mesurant, pour la vapeur d'éther, u', u, p et λ.

Lorsqu'on veut maintenir un gaz à température constante en

diminuant sa pression on est obligé de lui céder de la chaleur. Si on ne lui cède pas de chaleur, si on le laisse se détendre adiabati-



Fig. 9.

Courbes des chaleurs latentes de vaporisation de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote et de l'acide sulfureux (MATHIAS). Les températures sont en abscisses, les chaleurs latentes en ordonnées.

quement, il se refroidit et l'on a, entre les températures absolues T et T_1, initiale et finale, et les pressions p et p_1 correspon-

dantes, la relation

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{K-1}{K}},$$

$K = \frac{c'}{c}$ étant le rapport des deux chaleurs spécifiques du gaz à pression et à volume constant, rapport voisin de 1,4 pour l'air, l'azote, etc. ([1]). D'autre part, la relation entre le volume et la pression devient

$$pv^K = \text{const.},$$

équation de la détente adiabatique, qui remplace l'équation de Mariotte.

Ceci suppose que le gaz a effectué un travail extérieur, dont l'équivalent représente justement la chaleur prise par son refroidissement.

On peut laisser détendre le gaz sans lui faire effectuer de travail extérieur en le laissant simplement échapper du récipient dans le vide. Le jet possède une certaine force vive, équivalente à une certaine quantité de chaleur qui le refroidit. Le refroidissement au point qui possède la vitesse maximum est donné par la même formule que précédemment. Seulement cet abaissement de température est transitoire, il cesse d'être perceptible lorsque, le jet étant revenu au repos, sa force vive s'est retransformée en chaleur; après Gay-Lussac, Joule l'a montré par une expérience très simple : il prenait deux vases en cuivre reliés par un robinet et enfermés dans deux calorimètres; dans l'un il comprimait un gaz, dans l'autre il faisait le vide. L'équilibre de température étant réalisé, il ouvrait le robinet. Il constatait d'un côté un refroidissement, de l'autre un réchauffement, et les deux quantités de chaleur étaient égales.

Ce résultat n'était qu'approché; à la suite d'expériences beaucoup plus précises faites avec Sir W. Thomson, Joule reconnut que dans la détente des gaz toute l'énergie calorifique absorbée

---

([1]) Si l'on fait $p = 10$ atmosphères, $p_1 = 1$ atmosphère, $t = 20°$, on trouve

$$t_1 = -121°,$$

c'est-à-dire que pour de faibles variations de pression le refroidissement est considérable.

ne sert pas à produire le travail extérieur ou à fournir la force vive du gaz qui s'échappe. Une partie de cette énergie ne se retrouve pas sous ces formes. Elle a servi à faire varier l'énergie interne du gaz. Cette fraction est très faible et diminue d'autant plus que le gaz est plus parfait.

Par conséquent, si l'on fait détendre un gaz, le jet qui s'échappe sera refroidi, même après être revenu au repos. Seulement ce refroidissement sera très petit. Il est représenté pour l'air par la formule

$$\theta = 0,276(p_1 - p_2)\left(\frac{273}{T}\right)^2,$$

$p_1 - p_2$ étant la différence de pressions en atmosphères, T la température absolue.

Cela représente à peu près $\frac{1}{4}$ de degré par atmosphère à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait détendre, au lieu d'un gaz, une vapeur exactement saturée (c'est-à-dire ne contenant pas un excès de liquide générateur) le phénomène thermique dû à la détente se complique d'un changement d'état. Hirn a montré que la vapeur d'eau, et la plupart des vapeurs, se transforment partiellement en liquide pendant la détente, et inversement, se surchauffent par la compression (c'est-à-dire se transforment en gaz secs). La vapeur d'éther, au contraire, se surchauffe par la détente et se condense par compression.

Pour liquéfier un gaz il faudra le refroidir à une température inférieure à sa température critique et le soumettre à une pression supérieure à la force élastique maximum de sa vapeur à la température à laquelle il se trouve. Comme ces forces élastiques diminuent très vite lorsque la température s'abaisse, d'après la forme des isothermes, on aura intérêt à refroidir toujours le corps autant que possible.

Les procédés de réfrigération que l'on peut employer sont :

1° Les mélanges réfrigérants;

2° L'évaporation d'un liquide volatil;

3° La détente du gaz avec production de travail extérieur;

4° La détente du gaz sans production de travail extérieur,

refroidissement correspondant uniquement à la variation d'énergie interne.

I. **Refroidissement par les mélanges réfrigérants.** — On ne peut obtenir que des abaissements de température faibles. Le sel marin et la glace permettent d'atteindre — 20° environ. La glace et l'acide chlorhydrique donnent un refroidissement de — 40°.

II. **Refroidissement par l'évaporation d'un liquide volatil.** — Les chaleurs latentes de vaporisation étant considérables, on a un moyen de réfrigération énergique, dont la puissance peut être encore accrue par l'application de deux principes énoncés par Bussy :

1° *Le principe de l'abaissement de la température par évaporation du liquide volatil, non pas à la pression ordinaire, mais à la pression la plus basse possible (dans le vide).* — La chaleur latente de vaporisation diminuant à mesure que l'on se rapproche du point critique, on a intérêt à faire l'évaporation à la température la plus éloignée possible de ce point. Or, comme la température d'ébullition du liquide est celle à laquelle la force élastique maxima de sa vapeur est égale à la pression qui s'exerce sur lui, on réalisera des températures de plus en plus basses en faisant évaporer le liquide à des pressions de plus en plus petites.

2° *Le principe des cascades.* — On commence par liquéfier un gaz dont la température critique peut être atteinte par les moyens ordinaires. On le fait évaporer sous une faible pression de façon qu'il prenne un volume spécifique très grand, et l'on obtient un premier abaissement de température qui permet de liquéfier un liquide plus volatil (à point critique plus bas). Celui-ci, à son tour, peut servir à liquéfier un troisième liquide; de sorte que, en ayant recours à plusieurs gaz de plus en plus volatils, on abaisse chaque fois la température que l'on peut atteindre.

III. **Refroidissement par détente de gaz avec production de travail extérieur.** — On peut, après avoir comprimé un gaz dans un récipient, le faire détendre brusquement en supprimant la

pression, d'où un refroidissement considérable, mais transitoire. On peut aussi opérer d'une manière continue en comprimant un gaz au moyen d'une pompe, en le refroidissant à l'état comprimé, puis en le faisant détendre dans une machine disposée à cet effet, dans laquelle il produit un travail, et ainsi de suite d'une façon continue.

IV. **Refroidissement par détente continue de gaz sans production de travail extérieur, par application de l'effet Joule-Thompson.** — Ce refroidissement étant très petit ne pourrait être utilisé sans le principe de la régénération, qui est dû à Siemens :

Le gaz, faiblement refroidi par la détente, au lieu de s'échapper dans l'air extérieur, abaisse la température du gaz qui arrive dans la machine; de sorte qu'au lieu de partir de t, ce gaz part de $t-\theta$, θ étant le refroidissement. A son tour, après détente, il refroidit le gaz qui arrive à $t-2\theta$; on accumule donc l'effet des écoulements successifs en faisant servir chaque écoulement au refroidissement du gaz de l'écoulement suivant. Ce résultat est obtenu en faisant circuler dans des tuyaux concentriques très longs enroulés en spirale, le gaz comprimé qui arrive et le gaz qui s'est détendu.

Les pressions critiques des gaz ne dépassant pas 40 atmosphères, la compression pourra toujours se faire par des pompes. On a aujourd'hui des compresseurs qui permettent d'atteindre 200 atmosphères; en tout cas il est facile d'arriver à 60 ou 80 atmosphères. Nous décrirons ces appareils lorsque nous étudierons la liquéfaction des gaz dans l'industrie.

On peut aussi réaliser de très fortes pressions en appliquant un principe dû à Faraday et qui consiste à produire dans un espace clos une très grande quantité de gaz par une réaction chimique (généralement une décomposition par la chaleur).

CHAPITRE II.

MÉTHODES DE LIQUÉFACTION.

Procédés de liquéfaction. — Compression au moyen de pompes, refroidissement par l'eau. — Compression par application du principe de Faraday et refroidissement au moyen d'eau froide ou d'un mélange réfrigérant. — Refroidissement par évaporation, dans le vide, d'un gaz liquéfié ou solidifié et compression par les pompes : expériences de Dewar. — Refroidissement par évaporation de liquides volatils avec application du principe des cascades. — Compression par application du principe de Faraday : expériences de Pictet. — Abaissement de température par détente d'une quantité limitée de gaz avec production de travail extérieur : expériences de Cailletet. — Refroidissement par action combinée de la détente avec travail extérieur et de la vaporisation dans le vide d'un ou plusieurs liquides volatils par application du principe des cascades : expériences d'Olzewsky et Wroblewsky. Expériences de Dewar sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium. — Refroidissement par détente continue d'un gaz produisant un travail extérieur, et application du principe de la régénération : expériences de Solvay. — Refroidissement par expansion continue d'un gaz sans production de travail extérieur avec application du principe de la régénération : expériences de Linde. — Conservation des gaz liquéfiés.

Les procédés de refroidissement et de compression étant connus, les méthodes employées pour liquéfier les gaz vont se classer naturellement.

I. **Compression au moyen de pompes, refroidissement par l'eau.** — On liquéfie ainsi, aujourd'hui, tous les gaz dont le point critique est au-dessus de la température ambiante. Cette opération se fait couramment pour l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'ammoniaque, le chlorure de méthyle; nous l'étudions plus loin avec détail. On se contente d'empêcher l'échauffement en refroidissant par un courant d'eau.

II. **Compression par application du principe de Faraday et refroidissement au moyen d'eau froide ou d'un mélange réfrigérant.** — Si la réaction peut se produire sans être limitée, on pourra, en

opérant sur des quantités suffisantes de matière, avoir des pressions aussi élevées qu'on voudra et la liquéfaction sera toujours possible, pourvu que l'on soit au-dessous du point critique et à la condition que l'appareil soit assez solide. Mais, en général, la décomposition est limitée par la réaction inverse; on est en présence d'un phénomène de dissociation.

Supposons que l'on ait enfermé dans une branche d'un tube en U un composé AB capable de dégager le gaz B que l'on veut liquéfier

$$AB = A + B,$$

et supposons que la réaction soit limitée par la réaction inverse; alors, lorsque le gaz aura atteint une certaine pression, la décomposition s'arrêtera. Si donc on veut qu'il y ait liquéfaction, il faut que cette pression (tension de dissociation) soit supérieure à la force élastique maxima de la vapeur dans la branche froide. Si cette condition est réalisée, la liquéfaction s'effectuera d'une façon continue, le liquide se condensant dans la branche refroidie, d'après le principe de la paroi froide.

On peut, de cette façon, liquéfier l'ammoniaque en prenant un chlorure d'argent ammoniacal ou une dissolution d'ammoniaque dans l'eau qui dégage le gaz par élévation de température.

On peut liquéfier le chlore en partant de l'hydrate de chlore.

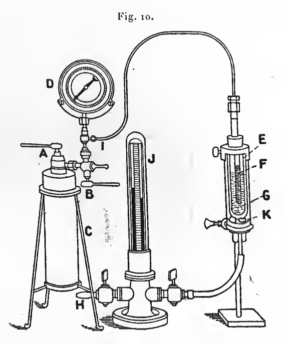
L'acide carbonique a été liquéfié par Thilorier, qui produisait le gaz au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de carbonate de chaux.

III. **Refroidissement par l'évaporation, dans le vide, d'un gaz liquéfié ou solidifié. Compression par des pompes.** — *Expériences de Dewar.* — Le professeur Dewar, en 1884, réalisa un appareil qui lui permit de liquéfier de grandes quantités d'air ou d'oxygène (*fig.* 10).

Un réservoir en fer C contient le gaz comprimé à 150 atmosphères. A est un robinet qui permet de régulariser la pression dans le tube de verre F, D est le manomètre. Le tube G, qui contient l'éthylène liquide, l'acide carbonique solide ou le protoxyde d'azote à évaporer dans le vide, est placé au milieu d'un tube plus grand. Il est disposé de façon que les vapeurs froides, aspi-

rées par une pompe de Bianchi attachée en H, passent dans l'intervalle compris entre les deux tubes et protègent du refroidissement le tube intérieur à éthylène.

Fig. 10.



Premier appareil de Dewar.

Quand le vide a atteint 25^{mm}, l'éthylène a une température de — 140°, et alors une pression de 30 atmosphères est suffisante pour produire la liquéfaction de l'oxygène dans le tube F.

On peut faire bouillir, à la pression atmosphérique, avec un abaissement de température considérable.

En remplaçant l'éthylène liquide par l'acide carbonique solide et l'éther ou par le protoxyde d'azote, on obtient des températures de — 115° et de — 125°, suffisantes pour liquéfier l'oxygène.

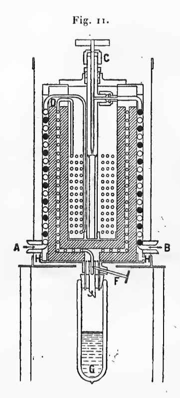
On peut déterminer la densité du gaz liquéfié, en observant son volume en F et en le recueillant et mesurant son nouveau volume à l'état gazeux.

Le professeur Dewar modifia ensuite cet appareil en lui donnant la forme de la *fig.* 11. L'oxygène est refroidi en passant dans un

premier serpentin voisin d'un deuxième dans lequel circule l'acide carbonique liquide.

En complétant l'appareil par une pompe qui comprime l'oxygène dans le récipient au fur et à mesure de la consommation, on rend continue la production du liquide.

Fig. 11.



Appareil de Dewar pour la production de grandes quantités d'air ou d'oxygène liquide. A, entrée de l'air ou de l'oxygène. — B, entrée de l'acide carbonique liquide. — G, tube à vide pour recueillir le gaz liquéfié.

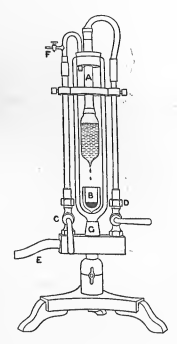
En recueillant une quantité suffisante (1^{lit}) d'air liquide et en le laissant évaporer, le professeur Dewar a pu obtenir la moitié du volume d'air solidifié, sous forme d'une gelée. Celle-ci, étant soumise à un champ magnétique puissant, abandonne l'oxygène (qui est magnétique) sous forme liquide, et l'azote reste solide.

Si on laisse cet air solidifié en contact avec l'air atmosphérique, il se liquéfie et le froid qu'il abandonne fait passer à l'état liquide

une partie de l'air de l'atmosphère : ce que l'on peut réaliser avec l'appareil de la *fig.* 12. G*i* est un grand tube à vide et contient un autre tube de même espèce B. Par les deux robinets C et D, on peut mettre en communication avec la pompe à air soit G*i*, soit B. L'oxygène liquide est placé en A et peut être amené à — 210°



Fig. 12.



par évaporation. Lorsque de l'oxygène ainsi refroidi est tombé en B, il suffit d'introduire par F l'air de l'atmosphère et le vase B se remplit d'air liquide. En fermant F et faisant le vide par C, on voit cet air se solidifier. (Il faut avoir soin de débarrasser au préalable l'air de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau.)

IV. **Refroidissement par évaporation de liquides volatils, avec application du principe des cascades : Compression par application du principe de Faraday (production du gaz en vase clos).** — *Expériences de M. Pictet.* — Cette méthode a été appliquée par M. Pictet qui a liquéfié l'air, l'oxygène et l'azote.

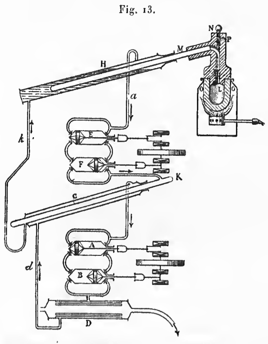
Les appareils comprennent trois parties distinctes (*fig.* 13) :

1° Une circulation d'acide sulfureux servant à produire une première chute de température ;

2° Une circulation d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote servant à amener une seconde chute de température ;

3° La production de l'oxygène dans un vase clos qui est mis en communication avec un long tube mince noyé dans l'acide carbonique solidifié.

Fig. 13.



Appareil de M. Pictet.

L'acide sulfureux étant liquéfié par simple pression, on fait le vide au-dessus de lui au moyen d'une pompe A. On accouple celle-ci à la pompe de compression B de façon qu'elle aspire pendant que la première comprime. On atteint ainsi assez rapidement —75°.

Les pompes sont en fonte, la tige du piston est creuse et l'on entretient une circulation d'eau qui empêche l'élévation de température. Un dispositif particulier, que nous étudierons un peu plus loin (dans la liquéfaction industrielle de l'acide sulfureux), empêche les rentrées d'air. Le froid produit par l'acide sulfureux sert

à obtenir facilement l'acide carbonique ou le protoxyde d'azote à l'état liquide, sans recourir à des pressions élevées.

Les pompes à acide carbonique E et F fonctionnent à 4 ou 5 atmosphères. L'acide carbonique une fois liquéfié descend dans le collecteur H ; puis on fait le vide et le liquide se solidifie en partie.

Pour produire l'oxygène, on prenait un petit tube très épais M, de 4^{mm} de diamètre intérieur, que l'on vissait sur un manchon en acier (le joint étant fait par une rondelle de cuivre écrasée), portant un manomètre et un orifice fermé par un pointeau (non représentés sur la figure) par où on laissait écouler l'oxygène liquide une fois formé. La partie supérieure du tube se recourbe et se relie à un gros obus en fer forgé O dans l'intérieur duquel on a pratiqué une cavité L. C'est dans ce récipient qu'on introduisait préalablement du chlorate de potasse.

En faisant fonctionner l'appareil, M. Pictet vit à l'ouverture du robinet un jet liquide d'un grand éclat. La partie centrale de ce jet était diaphane ; la partie extérieure était blanche comme de la poussière de craie et polarisait partiellement la lumière qu'elle réfléchissait ; ce qui tendrait à faire croire qu'elle se compose d'oxygène gelé en cristaux très petits.

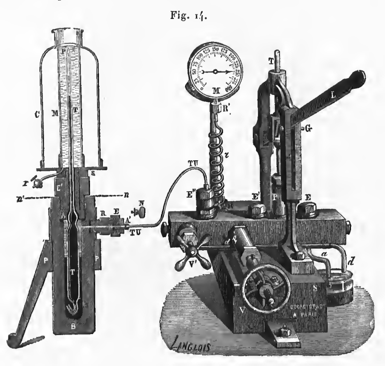
Les mêmes expériences furent recommencées avec l'hydrogène qui était obtenu par la décomposition du formiate de potassium par la potasse. On vit, au moment de l'ouverture, un jet opaque, bleu d'acier, qui, en tombant sur le sol, produisait comme un bruit de grenaille.

V. **Abaissement de température par détente d'une quantité limitée de gaz avec production de travail extérieur.** — *Expériences de M. Cailletet.* — On comprimait le gaz dans un tube en verre T puis on le détendait brusquement.

Le compresseur (*fig.* 14) se compose d'un cylindre creux en acier doux fixé horizontalement à un bâti en fonte au moyen de brides. Un piston plongeur pénètre dans le cylindre en traversant un cuir embouti. L'extrémité opposée du piston se termine par une vis à filet carré engagée dans l'écrou fixé lui-même au centre du volant. Une pièce en fer reposant sur des glissières l'empêche d'être entraînée dans le mouvement de rotation.

Le récepteur B est une éprouvette en acier dont les parois sont assez épaisses pour résister à des pressions de 1000 atmosphères. Il est mis en eommunication avec la pompe par un tube métallique flexible de petit diamètre TU.

Fig. 14.



Appareil de M. Cailletet.

La partie supérieure du récepteur porte un pas de vis sur lequel s'adapte, au moyen d'un éerou, le réservoir en verre P qui eontient le gaz en expérienee. Ce réservoir est formé d'un tube épais de petit diamètre, soudé à une éprouvette plus large qui plonge dans le mereure. L'éprouvette supporte done des pressions égales à l'intérieur et à l'extérieur et n'a pas besoin d'être très résistante. Il n'en est pas de même du tube de verre.

Il faut remplir le petit réservoir de gaz bien pur et bien sec. Pour cela, après avoir ouvert la pointe, on le maintient horizontal et l'on y fait passer un eourant de gaz prolongé : on a eu soin d'y introduire une goutte de mercure. Au bout d'un temps qu'on juge suffisant, on ferme la pointe au chalumeau, et l'on relève l'appa-

reil. La goutte de mercure ferme alors le tube que l'on visse sur le réservoir métallique. Au-dessus se trouve une éprouvette que l'on remplit d'eau froide ou d'un mélange réfrigérant, et une cloche en verre placée autour de celle-ci est destinée à éviter les accidents en cas de rupture.

En introduisant dans l'appareil de l'oxygène, en comprimant, puis en détendant brusquement par ouverture d'un robinet, M. Cailletet aperçut un brouillard résultant de la liquéfaction. Il opéra ensuite avec l'oxyde de carbone, l'azote et l'hydrogène, en portant les pressions initiales jusqu'à 300 atmosphères.

VI. **Refroidissement par action combinée de la détente avec travail extérieur et de la vaporisation dans le vide d'un liquide ou de plusieurs liquides volatils par application du principe des cascades.** — *Expériences d'Olzewsky et Wroblewsky sur la liquéfaction de l'oxygène, de l'azote et de l'oxyde de carbone.* — L'appareil qui doit servir à comprimer le gaz et à en permettre la détente brusque ne diffère de celui de M. Cailletet que par sa forme extérieure, le petit tube étant recourbé à angle droit *m*. Ce petit tube (*fig.* 15 et 16) plonge dans un réservoir bien fermé qui peut être mis en communication avec une machine pneumatique et dans lequel, par un mince tube de cuivre *u*, on peut faire couler de l'éthylène liquide qui s'est liquéfié dans un serpentin *b* entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Le tube est plongé dans une éprouvette *y* dont l'atmosphère est desséchée par du chlorure de calcium afin d'empêcher les dépôts de givre.

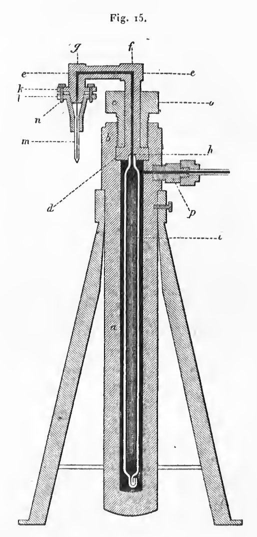
En opérant avec l'azote et l'oxyde de carbone on voit la liquéfaction s'opérer par la détente.

Avec l'oxygène il n'était pas besoin de détendre pour obtenir le passage à l'état liquide.

Expériences de Dewar sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium. — Le professeur Dewar a appliqué cette méthode : 1° en se servant de l'air liquide comme dernier terme de la cascade; 2° en appliquant le principe de la régénération de Siemens, c'est-à-dire en forçant le gaz refroidi par la

détente à abaisser la température du gaz qui va se détendre : ce qui se réalise en leur faisant parcourir deux tubes concentriques.

Fig. 15.

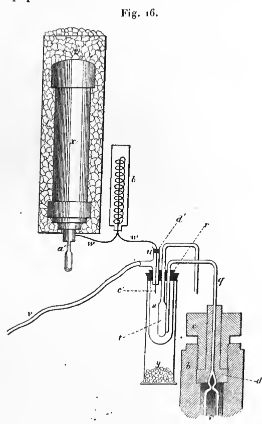


Récipient de l'appareil d'Olzewsky et Wroblewsky : *a*, réservoir ; *m*, éprouvette contenant le gaz à liquéfier ; *k*, *l*, système de serrage ; *p*, tube allant au compresseur.

A représente un tube plein d'hydrogène comprimé à 200 atmo-

sphères (*fig.* 17), B et C des tubes à vide contenant de l'aeide carbonique et de l'air liquide bouillant dans le vide; D est l'appareil régénérateur, G un trou d'aiguille servant à la détente, F une soupape.

Fig. 16.



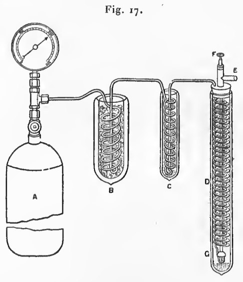
Détail de l'appareil de réfrigération d'Olzewsky et Wroblewsky : *x*, réservoir à éthylène; *b*, serpentin refroidisseur plongeant dans l'acide carbonique; *y*, éprouvette protectrice desséchante.

On aperçoit, au bout de peu de minutes, un liquide en rotation rapide qui peut être reeueilli.

En modifiant l'appareil et en partant de — 205° et d'une pression de 180 atmosphères, en se servant d'un vase bien isolé, le professeur Dewar a pu reeueillir en cinq minutes 20^{cc} d'hydrogène sous la forme d'un liquide clair et ineolore, avee un ménisque

aussi net que celui de l'air liquide, et un très grand indice de réfraction.

Fig. 17.



Appareil employé pour la projection du jet d'hydrogène liquide.

En plaçant dans cet hydrogène liquéfié un tube à hélium il vit nettement le gaz se condenser.

L'hydrogène liquide bouillant à la pression atmosphérique permet d'atteindre une température absolue de 20° ou 30°.

VII. **Refroidissement par détente continue d'un gaz produisant un travail extérieur, et application du principe de la régénération.** — *Expériences de Solvay.* — L'air comprimé sert de moteur dans une machine et produit un travail extérieur qui le refroidit. Lorsque la température s'est abaissée de 80° ou 90°, le fonctionnement du cylindre d'expansion avec ses organes de distribution devient impossible et l'on ne peut atteindre la température critique.

VIII. **Refroidissement par expansion continue d'un gaz sans travail extérieur, avec application du principe de la régénération.** — *Expériences de Linde* (1). — Le mode d'action de l'appareil

(1) D'après M. Linde.

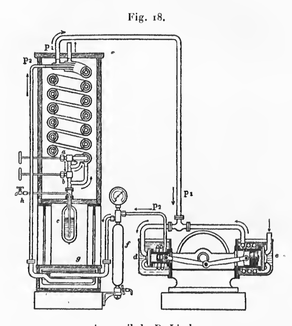
du Dr Linde repose sur le refroidissement que subit l'air (ainsi que tous les autres gaz à l'exception de l'hydrogène) lorsqu'il s'écoule d'une pression donnée à une pression inférieure, par suite de la production d'un travail intérieur. Ce refroidissement est, pour l'air, et à la température ordinaire, d'environ 0°,25 pour 1atm de différence de pression, par conséquent trop faible pour pouvoir obtenir par un seul écoulement, même avec de très fortes différences de pression, la liquéfaction de l'air, laquelle, comme on le sait, ne peut se produire qu'au-dessous de sa température critique qui est —140°. A la pression atmosphérique, cette liquéfaction n'est même atteinte qu'à la température de —191°, température d'ébullition de l'air liquide. On accumule donc l'effet de plusieurs écoulements successifs en faisant servir chaque écoulement au refroidissement de l'air de l'écoulement suivant. Ce résultat est obtenu par l'application du principe du contre-courant, réalisé d'une façon parfaite, au moyen de deux tuyaux concentriques très longs et enroulés en forme de spirale. L'air comprimé parcourt de haut en bas le tuyau intérieur du double serpentin vertical, s'écoule par un robinet placé à son extrémité inférieure à une pression plus basse et s'en retourne par l'espace annulaire ménagé entre le tuyau intérieur et le tuyau extérieur, en cédant à l'air comprimé, qui arrive par le tuyau intérieur, le froid produit par la détente. Par ce moyen, la température avant et après l'écoulement s'abaisse graduellement jusqu'à ce que la température de liquéfaction soit atteinte et qu'une partie de l'air qui s'écoule se rassemble à l'état liquide dans le récipient adapté à l'extrémité inférieure de l'appareil.

Comme la production frigorifique de l'appareil dépend de la différence de pression $(p_2 - p_1)$ avant et après l'écoulement et que, d'un autre côté, le travail de compression est fonction du quotient de ces mêmes pressions $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$, il est clair que l'avantage est d'avoir une grande différence de pression, mais en même temps un rapport aussi faible que possible entre ces mêmes pressions. Aussi, dans la machine dont il est question ici, la plus grande partie du froid est-elle produite par un volume d'air qui s'écoule d'une pression de 200atm à une pression p_1 telle que $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$ ne dépasse pas 10 à 15 tandis que $p_2 - p_1$ atteint environ 180atm. C'est seulement la quan-

tité d'air nécessaire au remplissage de la machine qui est prise à la pression atmosphérique puis introduite à la pression p_1 dans le cycle, qu'elle quitte de nouveau, en partie à l'état liquide, en partie dans l'appareil à contre-courant, à l'état de gaz à la pression atmosphérique.

Les parties les plus importantes de l'appareil représenté *fig.* 18 sont le compresseur à deux cylindres et l'appareil à contre-

Fig. 18.



Appareil du Dr Linde.

courant. Le premier est une pompe de Whitehead servant au chargement des torpilles. L'appareil à contre-courant se compose de trois tuyaux concentriques, en cuivre, enroulés en forme de spirale. Le cycle parcouru par l'air, tel qu'il est décrit plus haut, est réalisé de la façon suivante : l'air comprimé à 200^{atm} parcourt de haut en bas le serpentin intérieur, se détend jusqu'à 16^{atm} en traversant le robinet *a*, retourne par l'espace annulaire compris entre le tuyau intérieur et le tuyau médian au petit cylindre *d* du compresseur, qui le comprime de nouveau à 200^{atm} pour lui faire recommencer le même cycle. Le grand cylindre *e* du compresseur refoule dans la conduite d'aspiration du petit compresseur, c'est-à-dire à

16^{atm}, une petite quantité d'air pris à la pression atmosphérique; une quantité égale d'air doit donc quitter le cycle pour que la pression y reste constante. C'est ce qui arrive à l'extrémité inférieure de l'appareil à contre-courant, de suite après le passage de 200^{atm} à 16^{atm}, car à cet endroit une quantité d'air, réglable par le robinet *b*, s'écoule de 16^{atm} à 1^{atm}; une partie se liquéfie, après que l'appareil a été amené à la température de liquéfaction, ce qui demande de deux heures à deux heures et demie de marche, et se rassemble dans un récipient en verre, *c*, à deux parois, entre lesquelles un vide aussi parfait que possible a été fait, et qui est placé à l'extrémité inférieure de l'appareil; ce vide constitue une isolation si active contre l'introduction de la chaleur du milieu ambiant qu'une isolation complémentaire est inutile; le vase est donc placé de façon à être vu. On peut retirer le liquide par le robinet *h*, au moyen du tuyau qui plonge jusqu'au fond du récipient. La portion d'air qui ne se liquéfie pas, à la sortie du deuxième robinet, quitte l'appareil et s'échappe dans l'atmosphère par le vide annulaire ménagé entre le serpentin médian et le serpentin extérieur.

On injecte continuellement de l'eau dans la conduite d'aspiration du compresseur à basse pression, pour réduire l'influence des espaces nuisibles et pour abaisser la température finale de la compression. Cette eau, ainsi que la vapeur d'eau contenue dans l'air aspiré, doivent être séparées aussi complètement que possible pour éviter la formation de glace qui obstruerait le serpentin inférieur. Ce résultat s'obtient, d'abord par un séparateur d'eau *f*, qui retient l'eau entraînée mécaniquement, puis par un serpentin en fer, *g*, refroidi au-dessous de 0° au moyen d'un mélange de glace et de chlorure de calcium, dans lequel les dernières traces de vapeur d'eau se congèlent.

Chaque cylindre du compresseur est pourvu d'une soupape de sûreté qui se lève dès que la plus haute pression admissible est atteinte. Toutes les parties de l'appareil soumises à la pression sont essayées à l'eau comprimée à une pression d'au moins 50 pour 100 plus élevée que la plus forte pression qu'elles auront à supporter en marche normale (*fig.* 18).

L'isolation de l'appareil à contre-courant est obtenue d'une façon parfaite au moyen de laine de brebis, brute, fortement tassée dans l'enveloppe en bois.

Lord Rayleigh a proposé d'introduire dans l'appareil une petite turbine, de façon à produire un travail extérieur et à combiner le refroidissement par expansion sans travail extérieur au refroidissement par expansion avec le travail extérieur.

Liquéfaction continue des gaz dans les laboratoires avec application du principe des cascades pour l'obtention des basses températures. Le laboratoire cryogène de Leyde. — La cascade comprend trois chutes successives fournies par le chlorure de méthyle, l'éthylène et l'oxygène :

1° *Cycle à chlorure de méthyle :* La liquéfaction se fait par simple compression ; les vapeurs aspirées refroidissent l'éthylène.

2° *Cycle à éthylène :* On prépare le gaz bien pur, on le comprime, on le débarrasse par un arrêteur d'huile d'une petite quantité de ce corps qu'il a entraînée, et on le refroidit dans un serpentin en cuivre par les vapeurs de chlorure de méthyle, puis dans un tube de cuivre par le chlorure de méthyle bouillant à une faible pression. Il passe alors dans le vase à ébullition où on le fait bouillir dans le vide.

3° *Cycle à oxygène :* L'oxygène provenant d'un tube, où il est comprimé à 180 atmosphères, passe dans des appareils purificateurs et arrive dans le vase à ébullition de l'éthylène. De là il traverse une soupape et, liquide, est dirigé contre la paroi intérieure d'un tube de verre, il se rassemble à l'état liquide puis sa vapeur repasse dans un espace ménagé entre le tube et un deuxième tube, de façon à protéger le système du rayonnement extérieur.

Les compresseurs sont des pompes qui se composent d'un cylindre se mouvant de haut en bas et poussant du mercure qui se rend dans un second cylindre où il comprime le gaz. De cette façon l'espace nuisible est supprimé et le gaz n'est jamais en contact qu'avec le mercure et se maintient pur. En général on se sert de deux pompes de manière à échelonner la compression : la première fournissant à l'autre du gaz déjà comprimé.

Avec ce dispositif, après quatre ou cinq heures de mise en marche, on peut maintenir aussi longtemps qu'on veut des températures de $-150°$.

Conservation des gaz liquéfiés. — Pour conserver les gaz liquéfiés on utilise le pouvoir isolateur du vide à la chaleur, dé-

couvert par Dulong. Les vases du professeur Dewar sont à double enveloppe; entre les deux enveloppes on a fait un vide aussi parfait que possible. De plus, l'enveloppe extérieure est argentée, ce qui diminue le rayonnement.

Si l'on fait le vide, non pas sur l'air, mais sur de la vapeur de mercure (en chauffant le vase), on ne laisse dans l'espace que du mercure à faible pression. Par refroidissement la vapeur de mercure se condense et est encore augmentée.

On a pu ainsi avoir des récipients dans lesquels les gaz liquéfiés se conservent plusieurs jours.

CHAPITRE III.

LIQUÉFACTION DES GAZ DANS L'INDUSTRIE.

Machines à absorption : Machine à ammoniaque de Carré.
Machines à compression : Machine de Linde à ammoniaque. Machine de Pictet à l'acide sulfurique. Machine de Hall à l'acide carbonique. Machine de Douane au chlorure de méthyle.
Récipients à gaz liquéfiés et appareils de sûreté.

La liquéfaction des gaz se fait dans l'industrie sur une très grande échelle, soit pour l'utilisation directe du liquide, soit pour la production du froid.

Les gaz liquéfiés ayant une application directe et que l'on prépare industriellement sont l'acide carbonique, le chlorure de méthyle, un peu le protoxyde d'azote, un peu le chlore. Il faut y ajouter l'air liquide.

Les gaz utilisés dans les machines frigorifiques doivent pouvoir se liquéfier par simple compression à la température ordinaire sans que la pression soit trop élevée. Par contre, la tension de vapeur du liquide doit être assez grande aux températures de -10° ou -15° que l'on veut obtenir pour que l'évaporation puisse se faire sans qu'on soit obligé de recourir à un vide trop parfait.

Il en résulte qu'on ne se sert guère que de quatre corps : l'ammoniaque, l'acide carbonique, l'acide sulfureux et le chlorure de méthyle.

Les machines à gaz liquéfiables se classent en deux groupes :

Dans les premières, on liquéfie le gaz par sa propre pression, par application du principe de Faraday, et l'on facilite l'évaporation du liquide par absorption de la vapeur, ce qui permet la détente rapide : ce sont les machines à absorption ou à affinité.

Dans les autres, on liquéfie le fluide par des compresseurs : ce sont les machines à compression.

Tableau des pressions en atmosphères des différents produits frigorifiques.

Température en degrés centigrades.	Acide sulfureux SO^2.	Chlorure de méthyle C^2H^3Cl.	Ammoniaque AzH^3.	Acide carbonique CO^2.
—30	0,37	0,76	1,13	»
—25	0,50	0,94	1,40	17,1
—20	0,60	1,15	1,80	19,9
—15	0,80	1,42	2,30	23,1
—10	1,04	1,72	2,80	26,7
— 5	1,25	2,07	3,40	30,8
0	1,50	2,48	4,20	35,5
5	1,80	2,96	5,00	40,3
10	2,30	3,51	6,00	46,1
15	2,70	4,25	7,10	52,2
20	3,20	4,82	8,40	58,8
25	3,80	5,62	9,80	66,0
30	4,50	6,50	11,40	73,8
35	5,20	7,50	13,20	82,8
40	6,10	8,75	15,30	91,0
45	7,10	10,00	17,50	96,5

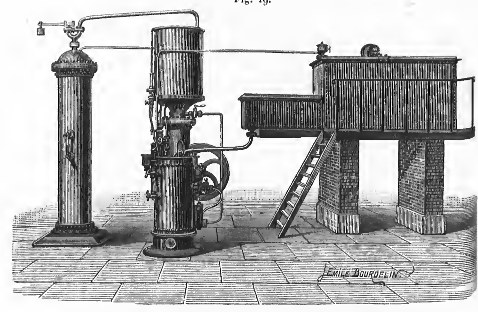
I. **Machine Carré à absorption.** — Le premier type ne comprend que la machine à ammoniaque de Ferdinand Carré.

Une chaudière (*fig.* 19) contient une solution ammoniacale à 28ᵉ Baumé et est chauffée soit à feu nu, soit par la vapeur, de manière à faire dégager l'ammoniac. Le gaz se liquéfie sous la double aetion de la pression (8 à 10 atmosphères) et de la température, dans un serpentin entouré d'eau froide; puis il se détend dans le congélateur en produisant une température de $-15°$; par la différence des pressions, il passe ensuite dans un vase spécial, dit *vase à absorption*, où il rencontre une solution d'ammoniaque pauvre, c'est-à-dire marquant 20° Baumé, qu'il enrichit de façon à lui faire marquer 28° Baumé. On reprend la solution par une pompe qui l'amène à la chaudière.

Dans la chaudière, les vapeurs d'ammoniaque sont chassées au sommet. Le liquide appauvri descend dans le vase à absorption à travers *l'échangeur*, où il réchauffe le liquide riche qui revient à la chaudière. On a ainsi une double circulation.

Les appareils domestiques (*fig.* 20) se composent de deux réci-

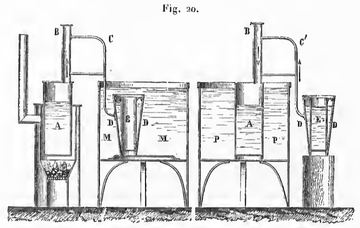
Fig. 19.



Machine à absorption à ammoniaque de Carré-Rouart.

pients A et D, qui communiquent par leurs parties supérieures

Fig. 20.



Appareil réfrigérant domestique à l'ammoniaque de Ferdinand Carré.

au moyen d'un tube C. A, qui constitue la chaudière, renferme la

dissolution d'ammoniaque; D constitue le liquéfacteur et est creux de façon à recevoir les objets à refroidir en E. En chauffant A, le gaz ammoniac se dégage. Il se liquéfie en D, qu'on a soin de refroidir. Une série de coupelles le recueillent tout le long des parois. Lorsque le dégagement de gaz a cessé, on refroidit A. Les vapeurs d'ammoniaque se dissolvent, et il se produit en B une évaporation active de l'ammoniaque liquéfié qui produit le froid. On a soin d'envelopper B de flanelles pour éviter le dépôt de givre.

II. **Machines par compression.** — Le gaz est comprimé par des pompes dans un liquéfacteur refroidi où il se liquéfie au moyen d'eau courante, lorsque sa pression atteint la force élastique maximum correspondant à la température de l'eau. Le passage de l'état liquide à l'état gazeux se produit sous l'action d'un vide partiel, opéré par l'aspiration d'une pompe. Les vapeurs aspirées sont comprimées à nouveau. Toutes les opérations s'opèrent en vase clos, et la même quantité de gaz peut, en théorie, servir indéfiniment. Le gaz revient au réfrigérant par un détendeur qui sert à régler les différences de pression au condenseur et au réfrigérant (*fig.* 21).

Machine à ammoniaque système Linde. — Cette machine est caractérisée par ce fait que pendant la compression on fait arriver avec le gaz un peu d'ammoniaque liquide; on évite ainsi la surchauffe de la vapeur par la compression, puisqu'on comprime toujours une vapeur saturante. Aussi n'a-t-on pas besoin de refroidir le compresseur.

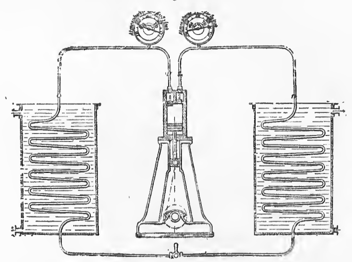
Celui-ci se compose d'un cylindre portant à chaque extrémité un fond en forme de calotte sphérique, sur lequel vient s'appliquer exactement le piston formé de deux pièces creuses en fonte serrées l'une contre l'autre.

Le presse-étoupe constitue l'un des organes les plus importants; il doit empêcher les fuites d'ammoniaque et les rentrées d'air dans l'appareil. Entre les tresses d'étoupe se trouve un anneau creux à double couronne, rempli d'huile minérale très légère, ne touchant pas la tige du piston.

A la sortie du compresseur, le gaz est séparé de l'huile qu'il a

entraînée mécaniquement en passant dans le séparateur d'huile, sorte de récipient muni de chicanes, dans lequel l'huile se ras-


Fig. 21.

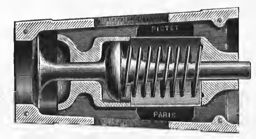


Représentation schématique d'une machine à compression (machine à acide carbonique de Hall).

semble pour s'écouler ensuite par un robinet.

La pompe est actionnée par un moteur à vapeur par l'intermédiaire d'un arbre sur lequel les deux appareils sont montés à 90° l'un de l'autre, pour que le maximum de pression dans le compresseur corresponde au maximum de force dans le moteur.

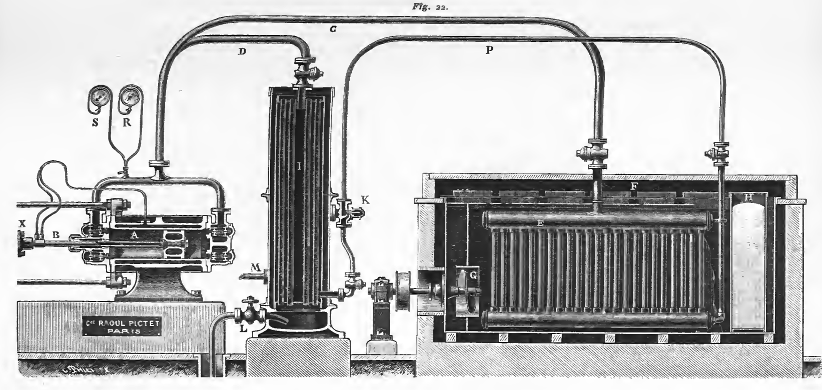
Fig. 23.



Clapet de refoulement de la machine Pictet.

Quelquefois on se sert d'un compresseur compound. La compression est opérée en deux fois avec un réservoir intermédiaire.

Fig. 22.



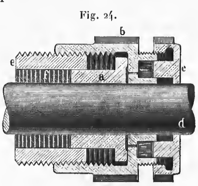
VUE EN COUPE DE LA MACHINE RAOUL PICTET A ACIDE SULFUREUX.

A Pompe de compression.
B Piston compresseur.
C Tuyau d'aspiration de l'anhydride gazeux.
D Tuyau de refoulement de l'anhydride gazeux.
E Réfrigérant.
F Cuve de congélation.
G Hélice pour agiter le bain.
H Monles à glace.
I Condenseur vertical.
K Robinet de réglage.
L Robinet d'arrivée de l'eau de condensation.
M Sortie de l'eau de condensation.
P Tuyau de retour d'anhydride liquide.
R Manomètre d'aspiration.
S Manomètre de compression.

Machines à acide sulfureux : Procédé Pictet. — Le compresseur est ici un cylindre muni d'une double enveloppe, à l'intérieur de laquelle on entretient un courant d'eau destiné à refroidir l'appareil. Le piston en fonte ressemble à un piston de machine à vapeur.

Les clapets sont en acier, avec ressort faible pour l'aspiration, avec ressort fort pour le refoulement.

Fig. 24.



PRESSE-ÉTOUPE DE LA MAISON PICTET.
d tige du piston; *a* bagues; *b*, *c* pièces de serrage.

Le presse-étoupe (*fig.* 24) est formé de bagues en matière plastique spéciale qui ont été trempées dans la paraffine chaude.

La tige du piston est creuse et l'eau qui a circulé dans l'enveloppe du cylindre pénètre dans la tige par une tubulure, la parcourt dans toute sa longueur et ressort par une autre tubulure. Des tubes de caoutchouc permettent la circulation d'eau pendant le mouvement.

Le graissage est supprimé, le gaz sulfureux constituant par lui-même un lubréfiant.

Les robinets ont une forme spéciale afin d'éviter les fuites. Ils portent un chapeau muni d'un joint en cuir qui ferme hermétiquement la capacité intérieure du boisseau quand la manœuvre est terminée.

L'acide sulfureux employé est préparé par l'action du soufre sur l'acide sulfurique.

Machine à acide carbonique de Hall et Windhausen (*fig.* 25). — Les pressions nécessaires pour liquéfier l'acide carbonique à la température ordinaire étant considérables, il faut apporter un soin

particulier à la fabrication des compresseurs, aux presse-étoupe

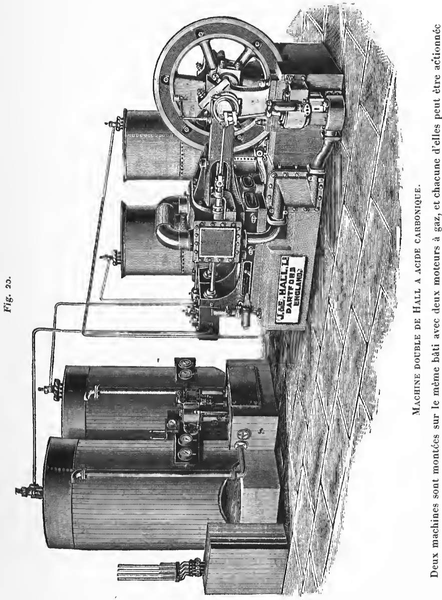


Fig. 20.

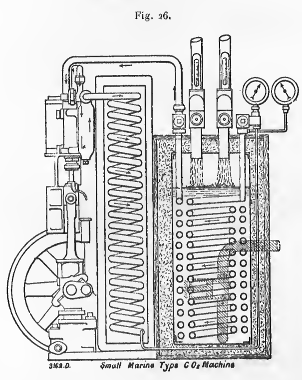
Machine double de Hall a acide carbonique.

Deux machines sont montées sur le même bâti avec deux moteurs à gaz, et chacune d'elles peut être actionnée à volonté par l'un quelconque des deux moteurs.

et aux joints.

Les compresseurs sont percés dans de solides blocs d'acier forgé. Les fuites à travers le presse-étoupe sont évitées au moyen de deux rondelles en cuir embouti, placées sur la tige du piston. Dans l'espace compris entre ces cuirs on introduit de la glycérine à une pression supérieure à la pression la plus élevée du gaz dans le compresseur; de cette façon, s'il se produit une fuite, c'est la glycérine qui s'échappe dans le compresseur; elle le lubréfie et diminue les espaces nuisibles.

Fig. 26.



Section d'une machine à acide carbonique de Hall.

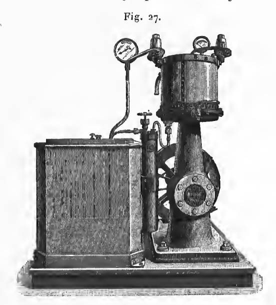
On réalise ceci en comprimant la glycérine au moyen d'un piston qui est en communication avec le condenseur d'acide carbonique. Le piston, au lieu de porter des segments, est muni d'une garniture formée de deux manchettes en cuir. La glycérine entraînée par le gaz est retenue sur les parois d'un séparateur et s'écoule au fond d'un vase.

Il a été fait, au sujet de ces machines, une remarque intéres-

sante. Il semblerait qu'une machine à gaz liquéfiable ne doit fonctionner que si la température basse est inférieure au point critique, c'est-à-dire, pour l'acide carbonique, inférieure à 31°. Or on a trouvé que ces machines fonctionnent encore bien à des températures plus élevées. C'est alors, évidemment, la détente du gaz comprimé qui intervient et met en jeu une quantité de chaleur comparable à la chaleur latente de vaporisation.

Machine à chlorure de méthyle de Douane (fig. 27). — Cette machine est devenue industrielle depuis qu'on fabrique en grandes quantités le chlorure de méthyle par la triméthylamine.

Fig. 27.



Machine frigorifique Douane à chlorure de méthyle.

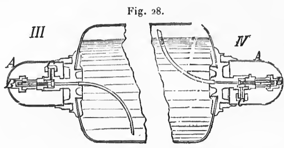
La pompe comprend soit un, soit deux cylindres.

L'étanchéité absolue à la sortie de la tige du piston du cylindre compresseur est assurée par une couche de glycérine placée dans une chambre contiguë au fond du cylindre et traversée par la tige.

Récipients destinés à contenir les gaz liquéfiés. — En dehors de l'acétylène liquide dont l'emploi semble être momentanément abandonné à la suite des accidents qui se sont produits, et qui sont dus en partie à la nature du gaz qui est nettement explosif et

en partie à l'imprudence de ceux qui le maniaient, on conserve l'acide sulfureux liquide, l'acide carbonique liquide et le chlorure de méthyle liquide.

Fig. 28.



Réservoir Pictet a acide sulfureux.

III, Position pour l'extraction du gaz. — IV, Position pour l'extraction du liquide.

Pour l'acide sulfureux on se sert de bonbonnes en cuivre rouge, dans lesquelles un tube recourbé permet d'extraire à volonté, suivant la position de la bonbonne, soit le gaz, soit le liquide.

Lorsqu'on doit livrer l'acide carbonique liquide, on l'envoie dans de grands réservoirs spéciaux, d'où on le fait passer dans des cylindres en acier, fermés par un robinet pointeau, et auxquels on peut adapter un détendeur. Ces cylindres sont essayés à plus de 200^{kg} par centimètre carré, à la presse hydraulique. Après l'essai il faut que le réservoir ait repris son volume primitif.

Le chlorure de méthyle se débite dans de petits siphons rappelant les siphons d'acide carbonique. Ce sont de petits cylindres en bronze portant à leur partie supérieure un robinet à mollette, un ajutage et une vis qui sert, pendant le remplissage, au dégorgement de l'air.

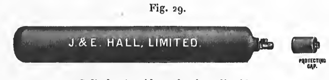
La grande dilatabilité des gaz liquéfiés est la cause de beaucoup la plus fréquente de la rupture des réservoirs qui les contiennent.

On conçoit en effet que, par suite d'une élévation de la température, le liquide puisse arriver à remplir complètement le réservoir où il est renfermé. A partir de ce moment, il exerce sur les parois du récipient une pression anormale qui peut, suivant la grandeur de l'élévation de la température, acquérir une valeur extrêmement considérable, sans relation aucune avec la tension maximum qui caractérise ce liquide à la même température.

Dans les récipients à chlorure de méthyle, on se met en garde contre les accidents de cette nature par un dispositif qui empêche automatiquement de remplir trop complètement le vase. Un tube qui arrive au niveau qu'on ne doit pas dépasser est ouvert au moment du remplissage et laisse échapper l'excès du liquide.

Pour les réservoirs à acide carbonique liquide, M. Hall emploie

Fig. 29.

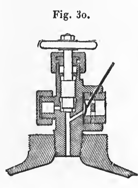


Cylindre à acide carbonique liquide.

un appareil composé : d'une part, d'un disque de cuivre mince fixé au moyen d'un écrou sur l'orifice d'une ouverture percée dans la paroi du récipient; d'autre part, d'une soupape ordinaire. Le disque doit se rompre quand la pression dans le récipient atteint 120 atmosphères; à partir de ce moment la soupape, qui est placée après le disque, empêche le gaz de se perdre trop rapidement.

On a cherché également à prévenir les accidents en plaçant sur les récipients des soupapes d'échappement comme celles des chaudières à vapeur. Mais un tel dispositif ne peut pas convenir pour

Fig. 30.



Dispositif de sûreté des cylindres à acide carbonique de Hall.

les gaz liquéfiés qui ont une grande tension de vapeur, tels que l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'éthylène, etc. Ces soupapes ont, en effet, le grave défaut de fermer en sens inverse de

la pression du gaz et, par suite, de manquer absolument d'étanchéité.

Dans le récipient de sûreté de M. Fournier, la soupape ferme de dedans en dehors, dans le sens de la pression du gaz qui coopère ainsi à l'obturation de l'orifice d'échappement. L'appareil permet de limiter d'une façon précise l'accroissement de pression dans le récipient.

Fig. 31.



Récipient de gaz liquéfié muni d'un appareil de sûreté Fournier.

Ce résultat est obtenu au moyen d'un tube d'acier recourbé, fermé à une de ses extrémités, qui est analogue au tube des manomètres métalliques. Sous l'influence de la pression qui existe dans

le réservoir et qui s'exerce dans l'intérieur du tube, celui-ci s'allonge ou se raccourcit et, agissant sur une vis de réglage, peut ouvrir une soupape de sûreté fixée sur la paroi du récipient.

Dès lors, le liquide s'échappe jusqu'à ce que la pression ait repris sa valeur normale, c'est-à-dire soit égale à la tension maximum de la vapeur; alors le tube manométrique revient à sa position première et la soupape se referme. Tout danger se trouve, par là même, écarté.

La figure ci-dessus représente un petit modèle de ce récipient sur lequel est vissé un régulateur qui, sous un volume et un poids très restreints, permet de détendre le gaz sous une pression donnée, remarquablement constante.

CHAPITRE IV.

HISTORIQUE.

Premières expériences de Faraday. — Expériences de Bussy. — Expériences de Thilorier. — Nouvelles expériences de Faraday. — Expériences d'Aimé. — Expériences de Berthelot. — Expériences de Cailletet. — Expériences de Pictet. — Expériences de Wroblewsky et Olzewsky. — Expériences de Dewar. — Expériences d'Olzewsky. — Expériences de Dewar et Moissan. — Expériences de Hampson. — Expériences de Linde. — Expériences de Troost. — Nouvelles expériences de Dewar.

Premières expériences de Faraday. — Faraday, en 1823, étudiant sur le conseil de Humphry Davy la décomposition de l'hydrate de chlore, constata que si l'on plaçait ce corps dans un tube recourbé et fermé à la lampe et si l'on chauffait la branche qui le contenait, l'autre étant refroidie, on voyait dans cette dernière se rassembler un liquide qui n'était autre que le chlore liquéfié (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. XXII, p. 323).

Humphry Davy ayant exprimé l'avis que d'autres gaz pourraient être comprimés par la pression de leur propre atmosphère, Faraday généralisa son procédé et put liquéfier :

L'acide sulfureux qu'on produisait dans le tube par action du mercure sur l'acide sulfurique;

L'acide sulfhydrique préparé en mettant dans le tube de l'acide chlorhydrique et au-dessus des fragments de sulfure de fer soutenus par une petite feuille de platine, de façon à pouvoir ne faire commencer la réaction qu'après avoir fermé le tube à la lampe;

L'acide carbonique préparé par l'acide sulfurique et le carbonate d'ammoniaque; ici, il fallait des tubes beaucoup plus résistants, aucune substance, dit Faraday, n'occasionnant des explosions aussi fortes et aussi fréquentes;

Le protoxyde d'azote préparé en chauffant l'azotate d'ammoniaque;

Le cyanogène obtenu par décomposition du cyanure de mercure;

L'ammoniaque obtenu au moyen de la décomposition du chlorure d'argent ammoniacal, qui se prépare en absorbant de l'ammoniac sec par le chlorure d'argent;

L'acide chlorhydrique formé au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série; t. XXIV, p. 396 et suiv., 10 avril 1823).

Expériences de Bussy. — En 1824, un pharmacien français nommé Bussy, après avoir liquéfié l'acide sulfureux en le faisant passer dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, observa qu'on pouvait avec ce liquide obtenir des refroidissements considérables; il suffisait d'en provoquer l'évaporation sous le récipient de la machine pneumatique. Il parvint, par évaporation de l'acide sulfureux dans le vide, à congeler l'alcool.

Il appliqua ensuite ce mode de refroidissement à la liquéfaction d'autre gaz plus difficiles à condenser que l'acide sulfureux et il liquéfia par refroidissement le chlore, l'ammoniaque et le cyanogène, ce dernier gaz ayant été même obtenu cristallisé et solide. Il indiqua ensuite qu'on pourrait employer ces derniers corps à la condensation des gaz qui ont résisté au premier moyen, à la faveur du froid qu'ils pourraient produire en se volatilisant, c'est-à-dire qu'il donna, en 1824, deux des principes essentiels utilisés depuis dans la liquéfaction des gaz :

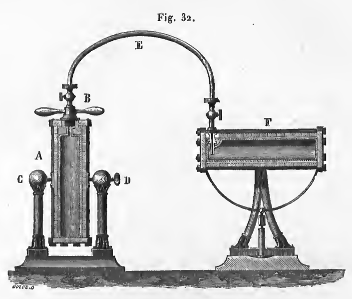
Le principe du refroidissement par ébullition dans le vide et le principe des cascades (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVI, p. 63).

Expériences de Thilorier. — Thilorier appliqua la méthode de Faraday pour liquéfier en de très grandes quantités l'acide carbonique. Son appareil se composait d'un réservoir cylindrique A en plomb, de 6^{lit} à 7^{lit}, recouvert d'un autre cylindre en cuivre rouge entouré de cercles de fer.

Un second vase F, construit de même façon, constitue le récipient et est relié au premier par un tube portant deux robinets; on introduisait dans le générateur du bicarbonate de soude et de l'eau, et un vase cylindrique contenant de l'acide sulfurique.

L'appareil étant fermé, on le fait basculer autour des tourillons C, D ; l'acide sulfurique se renverse, le gaz carbonique se produit et, d'après le principe de Faraday, va se liquéfier, sous l'action de sa propre pression, dans le récipient refroidi.

Fig. 32.



Thilorier constata que le liquide obtenu était plus dilatable que les gaz et que sa dilatation est quatre fois plus grande que celle de l'air. Il utilisa le froid produit par la volatilisation du mélange d'acide carbonique liquide et d'éther. Il obtint ensuite la solidification de l'acide carbonique (premier exemple d'un corps gazeux devenant solide), en dirigeant simplement un jet d'acide carbonique liquide dans une petite fiole de verre.

Nouvelles expériences de Faraday. — Les expériences de Thilorier ayant permis d'obtenir de l'acide carbonique solide qui, mélangé à l'éther, produit un refroidissement considérable, Faraday, en 1845, reprit l'étude de la liquéfaction des gaz. Il les comprimait au moyen de deux pompes à air, dont l'une chassait dans l'autre le gaz déjà amené à 10 ou 15 atmosphères et les condensait dans des tubes en verre très résistants qui étaient recourbés, de façon à pouvoir être plongés dans le mélange réfrigérant.

Pour pousser plus loin le refroidissement, Faraday fit évaporer le mélange d'acide carbonique et d'éther sous le vide de la machine pneumatique et obtint ainsi une température qu'il évalua à — 166°F. ou — 110°C.; tandis que, à l'air libre, le même mélange donnait une température de — 106°F. ou — 77°C.

Beaucoup de gaz, le chlore, le cyanogène, l'ammoniaque, les hydrogènes sulfurés et arséniés, les acides iodhydrique et bromhydrique, et même l'acide carbonique purent être liquéfiés par simple refroidissement.

L'acide iodhydrique était obtenu par l'action de l'iodure de phosphore sur l'eau; on pouvait l'avoir liquide ou solide.

De même pour l'acide bromhydrique.

L'hydrogène phosphoré était obtenu en faisant bouillir du phosphore dans un dissolution de potasse. Soumis à une forte pression dans un tube refroidi par le bain d'acide carbonique, il se liquéfia mais ne se solidifia pas.

L'éthylène fut liquéfié, mais ne put pas être solidifié.

L'acide chlorhydrique fut liquéfié, non solidifié.

L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique furent liquéfiés et solidifiés.

En étudiant l'acide carbonique solide, Faraday constata que, pour ce corps, le point de congélation est plus élevé que le point d'ébullition sous la pression ordinaire.

Le protoxyde d'azote, le cyanogène et l'ammoniaque furent obtenus solides.

Les gaz suivants ne donnèrent aucun indice de liquéfaction à la température du bain d'acide carbonique solide dans le vide même aux pressions désignées dans le Tableau ci-après :

	Atmosphères.
Hydrogène	27
Oxygène	27
Azote	50
Bioxyde d'azote	50
Oxyde de carbone	40
Gaz d'éclairage	32

Les pressions étaient évaluées au moyen de petits manomètres à air comprimé, qui n'étaient autre chose que de petits tubes en verre contenant de l'air et fermés par un index de mercure.

Les différences des pressions atteintes tiennent à la plus ou moins grande facilité des fuites.

Ainsi Faraday liquéfia tous les gaz, sauf ceux qu'on vient d'indiquer et qui formèrent le groupe des gaz permanents, et il en solidifia sept. De plus, il donna pour tous ces fluides des nombres exprimant les forces élastiques des vapeurs aux diverses températures.

Il soupçonna que, pour chaque corps, il devait exister une température au-dessus de laquelle on ne devait pas pouvoir le liquéfier, quelque élevée que fût la pression :

« M. Cagniard de Latour [1] a montré qu'à une certaine température et sous une pression suffisante un liquide devenait un gaz transparent, sans changer de volume à cette température ou à une autre un peu supérieure; il n'est pas vraisemblable qu'aucune augmentation de pression, à moins qu'elle soit énorme, puisse liquéfier le gaz; maintenant la température de — 110°C. est probablement pour l'hydrogène au-dessus de ce degré et peut-être en est-il de même pour l'azote et l'oxygène : alors il ne faut pas s'attendre à ce qu'aucune pression, excepté celle qu'accompagnerait un froid plus intense encore que tout ce qu'on a pu produire, leur fasse quitter l'état gazeux (*Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XV).

Expériences d'Aimé. — En 1843, Aimé enferma les gaz dans des tubes de verre où ils étaient isolés par une colonne de mercure et descendit le tout au fond de la mer. A des pressions qu'il évalua à 120 atmosphères, il constata qu'il n'y avait pas eu liquéfaction (*Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VIII; 1843).

Expériences de M. Berthelot. — M. Berthelot en 1850 prit des tubes de verre pleins de mercure surmontés d'un tube capillaire dans lequel il avait mis le gaz à étudier.

En chauffant le tube, le mercure se dilate dans le tube capillaire qu'il remplit presque complètement en réduisant le volume du gaz; on a ainsi des pressions considérables. Il ne put obtenir

---

(1) *Voir* les expériences de Cagniard de Latour, p. 68, Note A.

aucune liquéfaction avec le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone et l'oxygène, ce qui lui montra qu'il faudrait peut-être conclure, comme Faraday l'a indiqué, que la pression seule ne peut pas produire la liquéfaction dans certaines conditions de température (*Annales de Chimie et de Physique,* 3ᵉ Série, t. XXX).

Expériences de M. Cailletet et expériences de M. Pictet. — En 1877, M. Cailletet et M. Pictet annoncèrent simultanément la liquéfaction des gaz permanents (*voir* p. 25 et p. 27). M. Cailletet liquéfia l'acétylène, le bioxyde d'azote, l'oxygène, l'oxyde de carbone.

Expériences de Wroblewsky et Olzewsky. — En 1883, Wroblewsky et Olzewsky liquéfièrent de grandes quantités de gaz permanents (*voir* p. 29). Ils solidifièrent le sulfure de carbone, l'alcool méthylique, le trichlorure de phosphore.

En liquéfiant l'oxygène, ils observèrent la pression au moment où les premières traces de liquide se montraient dans le tube capillaire. Ils trouvèrent, à -129°, une pression de $27^{atm},2$ (*Annales de Chimie et de Physique,* 6ᵉ série, t. I).

Expériences de Dewar. — En 1884, le professeur Dewar publia un Mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène et les volumes critiques des fluides. Il indiqua, comme pouvant fournir de basses températures, l'évaporation dans le vide du gaz des marais liquéfié, le corps étant préparé par l'action de l'eau sur le zinc-éthyle (*Philosophical Magazine,* 5ᵉ série, t. XVIII).

Expériences d'Olzewsky. — En 1895, Olzewsky résuma le résultat de ses observations sur la liquéfaction des gaz. Il rappelle qu'en 1883 il avait liquéfié l'oxygène, l'azote, l'air atmosphérique, l'oxyde de carbone et le méthane, et qu'il avait même pu solidifier l'azote, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote et le gaz des marais; qu'il avait montré que l'oxygène liquide et l'air bouillant dans le vide permettaient d'atteindre des températures de -210° ou -220°.

Avec l'appareil qui lui avait servi il avait fait des essais sur la liquéfaction de l'hydrogène en refroidissant ce gaz à -220° par l'air liquide bouillant dans le vide et en le soumettant à des pressions de 180 atmosphères.

Il avait étudié également l'action des basses températures sur un certain nombre de gaz comme l'acide chlorhydrique, l'éthylène, etc., et il avait déterminé les points d'ébullition de l'éthane, du propane et de l'hydrogène sélénié, ainsi que leurs températures critiques et leurs pressions critiques.

Pour mesurer les températures il se servait d'un thermomètre à hydrogène.

En 1890 il avait modifié son premier appareil de façon à pouvoir obtenir de grandes quantités de gaz liquéfiés.

Le tube de verre était remplacé par un cylindre en acier de 200^{cc} et un petit robinet permettait de vider le tube lorsqu'il était plein d'oxygène liquide. L'abaissement de température était encore obtenu par évaporation de l'éthylène dans le vide. On recueillait l'oxygène liquide dans un petit tube en verre protégé par une double enveloppe.

Il se servit en suite, comme agent de réfrigération, de l'air bouillant à 10^{mm} de pression ($t = -220^{o}$) ou de l'azote bouillant à 60^{mm} ($t = -213^{o}$). L'azote bouillant à 4^{mm} donne $t = -225^{o}$; mais, dans ce dernier cas, le corps se solidifie, devient mauvais conducteur et ne peut pas être facilement utilisé. Le même appareil permettait d'abord de liquéfier l'air ou l'azote dans un premier tube, puis de refroidir l'hydrogène dans un second tube plongé dans le premier, pendant que l'air contenu dans celui-ci s'évaporait sous l'action d'une pompe.

L'hydrogène ne put pas être liquéfié à l'état statique, on n'observa pas de ménisque ; seulement, en ouvrant le robinet, Olzewsky perçut par la détente une sorte d'ébullition. Il en conclut que la température -211° qu'il avait réalisée constituait la température critique de l'hydrogène et que la pression de 50 atmosphères à laquelle se produisait l'ébullition était la pression critique.

Il vérifia que lorsqu'un gaz, par une légère diminution de pression, présentait le phénomène d'ébullition dans toute la masse, cela montrait qu'il était à la température critique et à la pression critique. Pour faire cette vérification, il détermina par cette méthode les éléments critiques déjà connus de l'oxygène et d'autres gaz, et il retrouva les nombres déjà donnés.

Pour expliquer la divergence de ses résultats avec ceux de M. Pictet (*voir* p. 27), il fit observer que la réaction chimique

(action de la potasse sur le formiate de potassium) que ce physicien avait utilisée donne toujours de l'hydrogène mélangé de vapeur d'eau, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Expériences des professeurs Dewar et Moissan. — En 1897, les professeurs Dewar et Moissan purent liquéfier le fluor, préparé par électrolyse.

Expériences de Hampson. — En 1895, le Dr Hampson construisit un appareil qui se rapproche de celui de Linde. On détend le gaz (air ou oxygène) et l'on utilise le principe de la régénération de Siemens.

Expériences du docteur Linde. — En 1897, le docteur Linde indiqua le principe d'une nouvelle machine pour liquéfier l'air par la détente sans travail extérieur (*voir* p. 32).

Expériences de Troost. — En 1898, M. Troost, en se servant d'un appareil Dewar, montra qu'on pouvait obtenir en grande quantité de l'ozone qui, sous cette forme, est extrêmement dangereux à manier.

Nouvelles expériences du professeur Dewar. — En 1898, le professeur Dewar indiqua qu'il avait pu obtenir l'hydrogène et l'hélium sous la forme de liquides stables (*voir* p. 32) (*Proceedings of the Royal Society,* 10 mai).

CHAPITRE V.

APPLICATIONS DES GAZ LIQUÉFIÉS.

Applications directes des gaz liquéfiés : Nouvelle méthode de séparation des gaz. — Préparation industrielle de l'oxygène. — Découverte du néon, du cripton et du métargon. — Préparation de l'hydrogène au moyen du gaz d'éclairage.

Application du froid obtenu par les gaz liquéfiés : Applications à la Chimie. Fabrication du sulfate de soude. Concentration des eaux de la mer. — Préparation de la glace artificielle. — Applications à la brasserie. — Conservation des viandes. — Chocolaterie. — Margarinerie et stéarinerie. — Extraction de la paraffine. — Forage des puits de mine dans les terrains aquifères. — Concentration des liqueurs alcooliques. Préparation des extraits. — Conservation des cadavres. — Solidification des enveloppes de gutta des fils télégraphiques. — Concentration des jus sucrés.

Nouvelle méthode de séparation des gaz. Préparation de l'oxygène. — La liquéfaction fournit une méthode simple pour séparer les gaz. Prenons, par exemple, l'air : liquéfions-le, puis laissons évaporer. L'oxygène étant beaucoup moins volatil que l'azote, celui-ci s'échappera le premier et, au bout d'un certain temps, la séparation sera presque complète. On aura ainsi appliqué aux mélanges gazeux la méthode de séparation par distillation, qui sert pour les liquides.

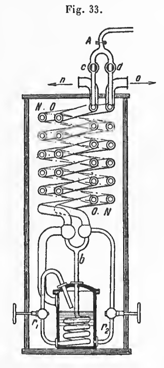
Le docteur Linde a modifié son appareil (*voir* p. 32) de façon à rendre cette opération industrielle [1]. Il faut évidemment que la chaleur qu'abandonnent les deux fluides, lorsqu'ils reviennent à l'état gazeux, serve à liquéfier une nouvelle quantité d'air.

L'air comprimé (*fig.* 33) est distribué en A à deux appareils à contre-courant N et O, se rassemble de nouveau en *b*, s'écoule par un serpentin placé dans le collecteur et arrive enfin, par le robinet r_1, dans ce collecteur, où une partie (principalement de l'oxygène) se liquéfie, tandis que l'autre partie (principalement de l'azote) retourne par l'appareil tubulaire N et quitte la machine

[1] D'après le Dr Linde.

en n. Au moyen du serpentin placé dans le liquide, l'air comprimé cède de la chaleur à ce liquide et en provoque ainsi l'évaporation

Fig. 33.



Disposition schématique d'une machine pour l'extraction de l'oxygène de l'air.

d'une plus ou moins grande partie (et d'abord de l'azote qu'il contient encore). Le robinet r_2 permet de régler la sortie du liquide du collecteur de façon à pouvoir faire varier à volonté le niveau de ce liquide et par conséquent la surface active du serpentin suivant la quantité de chaleur nécessaire pour assurer à l'oxygène un certain degré de pureté. Le liquide qui sort en r_2 (oxygène plus ou moins pur) passe dans l'appareil à contre-courant O et enlève à l'air comprimé, qui arrive en sens inverse, la chaleur qui lui est nécessaire pour se réévaporer et pour équilibrer sa température.

La division de l'air comprimé en A s'effectue au moyen des deux robinets c et d, de façon que la température de sortie des gaz en n et o soit égale et seulement de quelques degrés inférieure à la température initiale d'arrivée de l'air. De cette façon, la machine

n'a à produire que le froid nécessaire pour compenser les pertes dues à l'imperfection des échangeurs et au rayonnement.

Les essais ont démontré qu'il était possible d'extraire par ce procédé, par cheval et par heure, plus de 5^{mc} d'oxygène à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

L'oxygène liquéfié constitue sous un petit volume un oxydant énergique. C'est ainsi qu'en imbibant de ce corps du charbon en poudre et du coton on obtient un explosif extrêmement puissant qui a été employé dans le percement du Simplon et qui offre l'avantage de ne présenter aucun danger au bout de très peu de temps. Une dizaine de minutes suffisent en effet pour permettre à l'oxygène de s'évaporer et pour transformer le mélange explosif en une substance inerte.

Préparation de l'hydrogène par le gaz d'éclairage. — L'hydrogène, étant beaucoup plus difficile à liquéfier que les autres gaz qui l'accompagnent dans le gaz d'éclairage, peut facilement en être séparé par refroidissement.

Découverte de trois gaz nouveaux dans l'atmosphère. — Une des premières applications du procédé de séparation des gaz par liquéfaction a permis de découvrir dans l'air trois éléments nouveaux : le crypton, le néon, le métargon.

Le professeur W. Ramsay et M. W. Travers prirent 750^{cc} d'air liquide qu'ils firent évaporer lentement jusqu'à 10^{cc}. Ils traitèrent le gaz résiduel d'abord par le cuivre, puis par le mélange de chaux pure et de poussière de magnésium, de façon à en retirer l'oxygène et l'azote. Ils obtinrent alors un gaz qui présentait faiblement le spectre de l'argon et, de plus, un spectre nouveau. Ils conclurent à la présence d'un gaz nouveau qu'ils ont appelé le *crypton*.

En juin 1898, les mêmes savants, ayant préparé 18^{lit} d'argon, le liquéfièrent en le refroidissant par l'évaporation de l'air liquide effectué sous faible pression. L'argon liquide était placé dans une ampoule qui portait un robinet à deux voies permettant de la relier soit avec des réservoirs à gaz remplis de mercure, soit avec une pompe de Töpler avec laquelle on pouvait extraire une partie du gaz.

MM. Ramsay et Travers, en faisant liquéfier l'argon, constatèrent le long des parois du tube la présence d'une quantité considérable de solide. Ils isolèrent les portions de gaz qui se vaporisaient les premières; puis, ayant fait distiller l'argon dans un gazomètre, lorsqu'il ne restait plus à peu près que le solide, ils laissèrent évaporer celui-ci et le recueillirent.

La première fraction du gaz fut mélangée à de l'oxygène et exposée à l'action de l'étincelle sur la soude après absorption de l'oxygène par le phosphore. En examinant le spectre, on vit qu'il s'agissait d'un nouveau gaz que les deux physiciens appelèrent le *néon*.

MM. Ramsay et Travers introduisirent alors, dans un tube à vide, le gaz obtenu par la volatilisation du solide et trouvèrent encore un nouveau spectre nettement différencié de celui de l'argon. La densité du gaz fut trouvée voisine de celle de l'argon. Ils appelèrent ce corps le *métargon*.

Applications à la Chimie. — Les gaz liquéfiés fournissent un moyen commode de faire intervenir les corps sous pression dans les réactions chimiques. C'est ainsi que, dans beaucoup de cas, le chlorure de méthyle pourra servir à introduire le radical méthyle, ce que l'on faisait jusqu'ici avec l'iodure, composé beaucoup plus cher.

L'ammoniaque liquide réagissant sur le sodium et le potassium a donné le sodammonium et le potassium.

Le chlore est très employé dans les laboratoires à l'état liquide.

Quelques gaz liquéfiés, tels que le protoxyde d'azote, le chlorure de méthyle, sont employés en Médecine.

L'acide carbonique liquéfié sert à la préparation de l'eau de Seltz. On connaît les petits tubes appelés *sparkletts* qui contiennent une petite quantité de ce gaz et qui permettent d'obtenir instantanément la solution.

Applications du froid par les gaz liquéfiés. — C'est l'obtention des basses températures qui constitue la grande application des gaz liquéfiés.

Certaines réactions chimiques ne sont possibles que sous l'action du froid : telles sont celles que l'on utilise dans la fabrication des couleurs azoïques.

Fabrication du sulfate de soude. — A basse température, le sulfate de magnésie contenu dans les eaux-mères des marais salants réagit sur le chlorure de sodium pour donner, comme l'avait indiqué Balard, du sulfate de soude et du chlorure de magnésie. Le sulfate de soude se précipite et est recueilli.

Concentration des eaux de mer. — Le procédé est employé dans certaines salines du Nord et est plus économique que la concentration par la chaleur.

Applications physiques des basses températures. — Les propriétés physiques des corps sont changées aux basses températures. Ainsi la résistance électrique diminue jusqu'à devenir presque nulle; on peut le montrer facilement en mettant dans un circuit électrique une lampe et une bobine ayant une résistance suffisante pour que la lampe rougisse à peine. Si l'on vient à plonger la bobine dans l'air liquide, on diminue considérablement sa résistance : l'intensité du courant qui traverse la lampe augmente et l'on voit une vive lumière.

On a donc, par le refroidissement des conducteurs, un moyen de transporter l'électricité sans qu'il y ait perte d'énergie. De sorte qu'on pourra employer pour faire passer des courants très intenses, des fils très fins, pourvu que ceux-ci soient convenablement refroidis.

Préparation de la glace artificielle. — La préparation de la glace artificielle permet d'obtenir ce corps à un état de pureté que ne réalise pas la glace des étangs. Pour la produire, on fait circuler autour des moules à glace un liquide qui ne doit pas attaquer les métaux (généralement du chlorure de calcium dissous ou un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de magnésium et de magnésie) porté à -10° ou -15° par une machine à gaz liquéfié.

Applications à la brasserie. — Dans les brasseries, le froid est utilisé de deux façons différentes : pour empêcher l'élévation de température dans les cuves pendant la fermentation des moûts, et pour modérer l'activité des ferments dans les caves de conserve. En faisant varier la réfrigération, le brasseur est absolument maître de la marche des fermentations.

Conservation des viandes. — C'est grâce aux machines à glace que l'on peut transporter en France les viandes américaines consommées aujourd'hui en très grande quantité.

Les conditions de la conservation des viandes sont la siccité et l'abaissement de température de l'atmosphère dans laquelle elles sont plongées. On fait arriver sur les viandes de l'air sec et très froid; on voit alors se produire une véritable distillation. Les liquides organiques s'évaporant ne briseront pas les vaisseaux par leur solidification; puis le corps se gèle. Lorsqu'on veut le débiter, il faut le dégeler par un courant d'air progressivement chaud et humide qui rend aux tissus l'eau qu'ils avaient perdue. On a alors des viandes qu'il est difficile de distinguer de celles récemment abattues.

A côté des trois grosses applications à la fabrication de la glace, à la Brasserie et à la conservation des viandes, les machines à gaz liquéfiés rendent d'appréciables services dans un grand nombre d'industries.

Chocolaterie. — Autrefois, on faisait solidifier le chocolat en le laissant pendant longtemps dans des caves fraîches. Aujourd'hui, à Noisiel, on réalise la même opération en quelques heures en faisant passer lentement les moules dans un couloir dans lequel circule un courant d'air refroidi par des machines à ammoniaque.

Margarinerie et stéarinerie. — Le froid est utilisé pour la conservation des suifs, pour le moulage des acides gras, pour l'extraction de l'acide oléique, etc.

Extraction de la paraffine. — Lorsqu'on a séparé par distillation fractionnée, les différents produits des pétroles, on soumet les résidus au refroidissement; la paraffine se solidifie et on la coule dans des moules.

Forage des puits de mine dans les terrains aquifères. — Quand il s'agit de traverser une couche aqueuse, on dispose tout autour de l'endroit où l'on veut percer le puits des trous allant jusqu'à l'assise solide. On y met des tubes avec retour permettant

une circulation active du liquide refroidi par une machine. Peu à peu la masse se prend en un énorme glaçon. On fait alors le travail sans crainte d'éboulement.

Conservation des laits, beurres, fromages. — Le lait une fois glacé peut être transporté facilement sans qu'on ait à craindre d'altération.

Concentration des liqueurs alcooliques. — On concentre les liqueurs alcooliques en séparant l'eau sous forme de glace par refroidissement.

Préparation des extraits. — On a essayé à plusieurs reprises de remplacer dans la préparation des extraits l'évaporation par la congélation qui enlève, ainsi que l'a montré l'expérience, un liquide à peu près dépourvu de principes actifs. On conserve, de cette façon, les principes volatils ou altérables de la plante.

Purification des extraits en parfumerie. — Pour extraire les principes odorants de certaines fleurs, on laisse celles-ci en contact avec une matière grasse animale ou minérale pendant longtemps. Puis on traite cette matière par l'alcool; celui-ci en dissout toujours une petite partie; on l'en débarrasse par un refroidissement énergique.

Conservation des cadavres à la Morgue de Paris. — Les corps sont soumis à leur arrivée à des températures de — 15° à — 20°, puis ils sont exposés dans des salles maintenues aux environs de — 4°.

On réalise ces résultats par des machines à froid (machine à ammoniaque à absorption).

Solidification rapide des enveloppes de gutta des fils télégraphiques sous-marins (à l'usine de Bezons). — Lorsque le fil a été enduit de gutta, on le refroidit rapidement de façon à pouvoir l'enrouler de suite.

Concentration des jus sucrés. — Pour séparer rapidement le sucrate de strontiane insoluble qui est obtenu par addition de la

strontiane aux mélasses, on soumet le jus à une température de — 10°.

Je citerai encore le séchage des explosifs qui doit se faire à basse température pour éviter toute chance d'accident, le frettage des canons dans lequel on détermine la différence des volumes du tube et de la frette par refroidissement du tube au lieu de l'obtenir par échauffement de la frette, etc.

Les applications des gaz liquéfiés sont extrêmement nombreuses, ainsi qu'on vient de le voir elles le deviendront davantage encore à présent qu'on peut avoir très facilement, par les procédés de Linde, des gaz liquéfiés à très basse température et à un prix de revient très faible. De toutes parts, en particulier dans l'industrie chimique, on cherche de nouvelles applications, et il n'est pas douteux que nous verrons se développer la Chimie des basses températures, comme nous avons vu, après la découverte du four électrique, se transformer la Chimie des hautes températures.

NOTE A.

Expériences de Cagniard de la Tour sur l'action combinée de la chaleur et de la pression sur certains liquides.

(Annales de Chimie et de Physique, 2e série, t. XXII.)

En 1822 Cagniard de la Tour en mettant dans de petits tubes en verre, fermés à la lampe, des liquides volatils, éther, alcool, essence de pétrole, et en élevant progressivement la température constata que ces corps à un moment donné passaient brusquement à l'état de vapeur sous un volume un peu plus que double de celui qu'ils occupaient. Une augmentation de pression occasionnée par la présence de l'air n'a point apporté d'obstacle à l'évaporation du liquide.

NOTE B.

Expériences d'Andrews sur la continuité ou l'état gazeux et liquide de la matière.

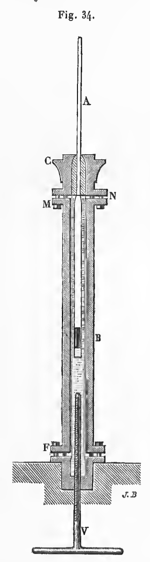
L'appareil dont s'est servi Andrews se compose d'un tube, droit ou coudé, dans lequel on introduit le gaz à étudier bien pur, qui se trouve isolé par un index de mercure (*fig.* 34). Le tube portait deux traits : au moyen du déplacement d'une colonne de mercure on avait déterminé au préalable les volumes compris entre ces traits et le fond. On fixait l'appareil au-dessus d'une pièce en acier dans laquelle on avait introduit de l'eau que l'on pouvait comprimer avec une vis d'acier.

Pour évaluer les pressions d'une façon approchée Andrews se servait des variations de volume d'une masse d'air enfermée dans un tube de verre : il supposait que la loi de Mariotte était applicable.

A 13°,1 la liquéfaction de l'acide carbonique commence à 48 atmosphères. Mais le résultat est peu exact et le manomètre à

air indique une légère variation de pression pendant la liquéfaction. Cette anomalie s'explique par la présence dans l'acide carbonique

Fig. 34.



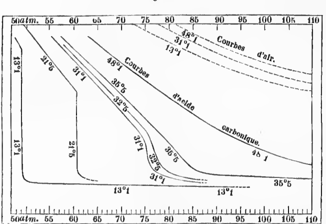
Appareil d'Andrews : A tube à gaz, B récipient métallique, V vis permettant d'exercer une pression.

d'une petite quantité d'air, $\frac{1}{500}$ environ, dont la pression variait avec le volume.

Après la liquéfaction l'acide carbonique cède à la pression beaucoup plus que les liquides ordinaires.

Ces résultats sont représentés par les courbes de la *fig.* 35 dans lesquelles les pressions sont portées en abscisses, les volumes en ordonnées.

Fig. 35.



Courbes obtenues par Andrews en prenant les pressions en abscisses, les volumes en ordonnées.

Au-dessus de 30°,92, il ne se produit aucune séparation des deux états distincts de la matière : du moins, on n'en voit aucun indice par l'action de la lumière même quand le gaz se réduit au volume auquel on pouvait s'attendre qu'il se liquéfiât.

Cette température au-dessus de laquelle la liquéfaction ne se produit plus est le point critique.

En faisant varier la pression ou la température au voisinage du point critique, on voit des mouvements ondulatoires qui ressemblent à ce qui se produit dans le mélange de deux liquides. A 48°,1, la courbe s'approche, par sa forme, de celle qui représenterait les variations du volume d'un gaz.

Au-dessus de cette température, Andrews ne fit aucune détermination précise.

Mais, en prenant un certain volume à 50° et en le soumettant à des pressions allant jusqu'à 150^{atm}, ne voit jamais de variation brusque du volume.

Si maintenant la pression fait descendre la température constante o jusqu'à arriver à la température ordinaire, on ne voit

jamais de brèche de continuité : on commence avec un gaz et, par une série de changements graduels, on termine avec un liquide. Il y a donc continuité entre les deux états.

Les propriétés de l'acide carbonique ont été étendues par Andrews à l'ammoniaque, à l'éther sulfurique et au sulfure de carbone.

NOTE C.

Expériences de Drion, sur la dilatabilité des liquides volatils.

Les liquides étudiés ont été enfermés dans des appareils à déver-

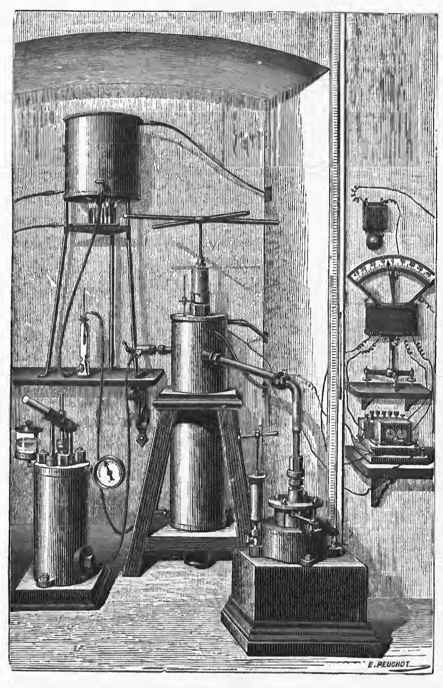
Fig. 36.



Appareil de Drion.

sement dont la tige avait été divisée et jaugée avec soin (*fig.* 36).

Fig. 37.



Vue d'ensemble des appareils de M. Amagat.

Dans un thermomètre ordinaire à longue course, on devrait tenir compte de la quantité variable de liquide vaporisé; ici le volume de la tige ne correspondant qu'à quelques degrés, cette cause d'erreur disparaît. On admet, ce qui paraît évident, que le liquide contenu dans le réservoir supérieur fournit seul la vapeur nécessaire à la saturation de cet espace. Pour faire une expérience, on portait l'appareil à une température supérieure de 15° environ à la température t à laquelle on voulait opérer. Une partie du liquide se déversait, on mettait alors l'appareil dans le bain à t°; on notait la division a la quelle s'arrêtait le liquide.

Puis on portait à $t + \theta$, θ étant inférieur à 15°; on notait la nouvelle division, on en déduisait la dilatation. Drion a trouvé ainsi que, pour l'éther, le coefficient vrai atteint le coefficient de l'air à 110° et qu'à 130° il est égal à une fois et demie ce coefficient. Pour l'acide sulfureux, le coefficient vrai est égal à celui de l'air à 80° et devient triple à 130°.

NOTE D.

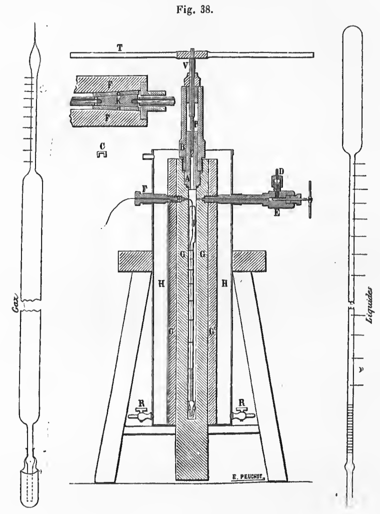
Expériences de M. Amagat sur la compressibilité des fluides.

M. Amagat a étudié la compressibilité des fluides à des pressions atteignant 3000 atmosphères et à des températures allant jusqu'à 250°. Les résultats de ses expériences sont résumés dans les courbes des *figures* 2, 3, 4, 7 et 8. Nous allons indiquer comment il les a obtenus.

1° *Expériences aux températures peu élevées (au-dessous de* 50°); *méthode des contacts électriques.* — I. Le tube en verre (*fig.* 38) qui contenait le fluide était enfermé dans un cylindre en acier G très résistant, plein de mercure, sur lequel on pouvait exercer une pression, soit par une presse, soit par un piston d'acier rodé P, poussé par une vis V mue par un quadruple bras de levier T qui chasse devant lui une calotte emboutie (représentée en détail). Un cylindre permet d'établir à l'extérieur du tube, une circulation d'eau chaude. La mesure des pressions se faisait au

moyen d'un manomètre à deux pistons (*fig*. 39) qui permet de réduire la pression dans le rapport que l'on veut et de mesurer des pressions allant jusqu'à 3000 atmosphères avec une colonne de mercure de 5^m à 6^m.

Fig. 38.

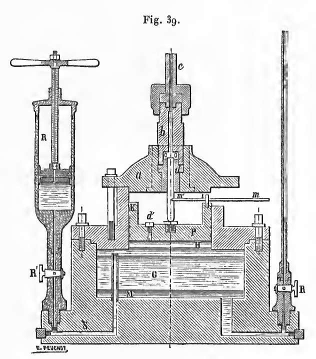


Appareil de M. Amagat pour la méthode des contacts électriques.

La pression (*fig*. 39) arrive par le tube C et refoule le petit piston, rendu étanche par un peu de mélasse contenue dans la cavité OO. Si l'on appelle P la pression par unité de surface qu'il

s'agit de mesurer, s la surface du petit piston de la force mécanique qui s'exerce sur celui-ci est représentée par $F = Ps$. Cette force se transmet intégralement au grand piston au-dessous duquel se trouve une couche d'huile de ricin puis du mercure. Si S est la surface du grand piston, la pression par unité de surface qu'il exercera sur le liquide sera représentée par $\frac{F}{S} = P\frac{s}{S}$. C'est cette pression qui est équilibrée par une colonne de mercure.

Fig. 39.



Manomètre à deux pistons de M. Amagat.

Une petite pompe permet d'injecter le liquide et de ramener à hauteur convenable une petite tige au moyen de laquelle on peut imprimer aux deux pistons un mouvement de rotation qui détruit l'effet d'inertie du frottement.

Il fallait pouvoir connaître le volume du fluide qui était enfermé dans l'appareil. Pour cela, sur le tube en verre qui le renfermait (*fig.* 38), on enroulait un fil conducteur bien isolé qui, de place en place, est soudé à de petits fils de platine pénétrant dans le

Fig. 40.

Appareil de M. Amagat pour la méthode des regards.

tube. On faisait passer un courant convenable à travers le mercure et le fil isolé, puis à travers un circuit d'un galvanomètre différentiel que l'on ramenait toujours à zéro par un courant variable passant dans l'autre circuit. Quand le mercure refoulé vient toucher un fil de platine, la résistance qui sépare celui-ci du précédent est supprimée et le galvanomètre indique le moment précis du contact. A ce moment on lit la pression. Un jaugeage du tube fait au préalable indique le volume.

2° *Expériences aux températures élevées. Méthode des regards.* — On sépare la partie supérieure du tube laboratoire destinée à produire les pressions, on la relie à celui-ci par un tube de cuivre, et on la remplace par l'appareil à regards qui est représenté *fig.* 40. C'est un long tube fermé à sa partie supérieure par un piston F muni d'une vis, auquel on suspendra le tube de verre, et qui porte deux bras horizontaux A fermés par des lames de verre ou de quartz en B. On éclaire vivement d'un côté, on pointe de l'autre avec une lunette la division du tube de verre qu'on a amenée à la hauteur des bras de la croix. Pour éviter que la longue couche d'eau interposée ne gêne les lecteurs, on place dans les bras horizontaux de longs cylindres de verre et de quartz. Un manchon à double enveloppe F, C, permet d'opérer aux différentes températures.

Le tube de verre porte une série de renflements marqués d'un trait et, à la partie supérieure, une série de traits. Par des jaugeages au mercure, on a déterminé, les volumes compris entre deux divisions quelconques.

On a vu p. 6 et suivantes le résumé des résultats.

NOTE E.

Expériences de M. Amagat sur la détermination de la densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées (p. 9).

On liquéfie partiellement le gaz et l'on détermine le volume du liquide et de la vapeur; puis la température restant constante, et par suite la pression, on liquéfie une nouvelle quantité de fluide

et l'on déterminer les nouveaux volumes du liquide et de la vapeur.

Si V et V' sont les volumes du liquide et de la vapeur, ΔV et ΔV' les variations de ces quantités, quand on passe du premier au second, P le poids total du fluide, on a

$$P = VD + V'D',$$
$$\Delta V \times D = \Delta V' \times D',$$

D et D' étant les densités sous les deux états. Les résultats obtenus par M. Amagat sont indiqués p. 9.

NOTE F.

Points critiques et points d'ébullition sous la pression atmosphérique.

Corps.	Températures critiques.	Pressions critiques en atmosphères.	Températures d'ébullition normales.
Hydrogène...........	—220		
Azote................	—145	33,6	—193
Oxygène.............	—113	50,0	—181,4
Chlore...............	+141	83,9	— 33,6
Brome...............	+302,2		+ 58,4
Iode.................	+400		
Oxyde de carbone.....	—139,5	35,5	—190,0
Acide carbonique.....	+ 31,9	77,0	— 78,2
Sulfure de carbone....	+277,1	78,1	+ 46,2
Protoxyde d'azote....	+ 35,4	75,0	— 87,9
Bioxyde d'azote.......	— 93,5	71,2	—153,6
Hypoazotide..........	+171,2		+ 22,5
Acide sulfureux.......	+156,0	78,9	
Acide chlorhydrique ..	+ 51,5	96,0	— 35
Eau..................	+370,0	195,5	+100
Acide sulfhydrique....	+100,2	92,0	— 61,8
Ammoniaque.........	+131,0	113,0	— 38,5
Méthane.............	— 81,8	54,9	—164,0
Éthylène.............	+ 10,1	51,0	—103,0
Acétylène............	+ 37,0	68,0	»

Corps.	Températures critiques.	Pressions critiques en atmosphères.	Températures d'ébullition normales.
Benzine.............	+291,7	60,5	+ 80,36
Toluène.............	+320,8	»	+111,0
Cyanogène...........	+124,0	61,7	— 20,7
Chlorure de méthyle ..	+141,5	73,0	— 23,7
Chloroforme..........	+268,0	54,9	+ 60,16
Chlorure d'éthyle.....	+182,5	54,0	— 12,5
Alcool méthylique	+233,0	69,7	+ 63,3
Alcool éthylique......	+243,6	64,34	+ 78,26
Oxyde de méthyle	—129,6	»	— 23,6
Éther ordinaire.......	+194,0	35,65	+ 34,97
Acétone.............	+232,8	52,2	»
Acide acétique........	+321,5	»	+118,5

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE I.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES GAZ ET DES LIQUIDES.
PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE.

CHAPITRE II.

MÉTHODES DE LIQUÉFACTION.

CHAPITRE III.

LIQUÉFACTION DES GAZ DANS L'INDUSTRIE.

CHAPITRE IV.

HISTORIQUE.

CHAPITRE V.

APPLICATIONS DES GAZ LIQUÉFIÉS.

NOTES.



27039 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
27039 Quai des Grands-Augustins, 55.